Milliporefilter-Technik zur quantitativen Bestimmung beliebiger Elementgemische mit Hilfe der Röntgenfluoreszenzanalyse

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften
(Dr. rer. nat.)

vorgelegt dem Fachbereich Chemie
der Philipps-Universität Marburg/Lahn

von

JÜRGEN KINSCHER

aus Schafsee

Marburg/Lahn 1979

Druck: Mauersberger, Marburg

Milliporefilter-Technik zur quantitativen Bestimmung beliebiger Elementgemische mit Hilfe der Röntgenfluoreszenzanalyse

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften
(Dr.rer.nat.)

vorgelegt dem Fachbereich Chemie
der Philipps-Universität Marburg/Lahn

von

JÜRGEN KINSCHER

aus Schafsee

Marburg/Lahn 1979

Druck: Mauersberger, Marburg

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Vom Fachbereich Chemie der Philipps-Universität
Marburg/Lahn als

Dissertation angenommen am:	07.02.1979
Tag der mündlichen Prüfung am:	14.02.1979
Berichterstatter:	Prof. Dr. G. Stork
Mitberichterstatter:	Prof. Dr. H. Klamberg

Inhaltsverzeichnis

1 Einleitung 9

2 Literaturübersicht 11

3 Problemstellung 13

4 Grundlagen der Milliporefilter-Technik 14

5 Arbeitsweise 19

6 Auswertung 20
6.1 Eichkurven 20
6.2 Analysen 21
6.3 Darstellung der Auswertungsergebnisse 21

7 Verwendete Geräte und Chemikalien 22
7.1 Meßgerät 22
7.2 Meßbedingungen 22
7.3 Geräte zur Präparation der Proben 22
7.4 Ausbreitungsunterlagen 23
7.5 Chemikalien 23

8 Totzeitkorrektur 24
8.1 Einführung 24
8.2 Bestimmung der Totzeit 24
8.2.1 Probenherstellung 24
8.2.2 Meßbedingungen 25
8.2.3 Auswertung und Diskussion 25

9 Linearitätsbereich und Reproduzierbarkeit von Eichkurven 27
9.1 Einführung 27
9.2 Arbeitsweise 27
9.3 Eichkurven mit angepaßtem innerem Standard 28
9.3.1 Auswertung und Diskussion 28
9.4 Eichkurven mit nicht angepaßtem innerem Standard 33
9.4.1 Eichkurven, bei denen das unterschiedliche Ausbreitungsverhalten der Lösung auf den beiden Filterseiten nicht beachtet wurde 34
9.4.1.1 Untersuchungsbedingungen 34
9.4.1.2 Auswertung und Diskussion 35

9.4.2 Eichkurven, bei denen das unterschiedliche Ausbreitungsverhalten der Lösung auf den beiden Filterseiten berücksichtigt wurde 39
9.4.2.1 Untersuchungsbedingungen 40
9.4.2.2 Auswertung und Diskussion 40

10 Vergleich von Auswertungsverfahren, bei denen unterschiedliche Filterseiten vermessen wurden 45
10.1 Untersuchungsbedingungen 45
10.2 Auswertung und Diskussion 45

11 Untersuchung von Matrixeffekten bei der Millipore-filter-Technik 49
11.1 Untersuchungsbedingungen 49
11.2 Auswertung und Diskussion 50

12 Mischlösungen 55
12.1 Einführung 55
12.2 Arbeitsweise 57
12.3 Mischlösung I 57
12.3.1 Auswertung und Diskussion 58
12.3.1.1 Eichkurvenelemente der Mischlösung I 59
12.3.1.2 Matrixelemente der Mischlösung I A 61
12.3.1.3 Matrixelemente der Mischlösung I B 63
12.3.1.4 Matrixelemente der Mischlösung I C 63
12.3.1.5 Berechnete Probenkonzentrationen der Matrixelemente 64
12.4 Mischlösung II 69
12.4.1 Auswertung und Diskussion 70
12.4.1.1 Eichkurvenelemente der Mischlösung II 72
12.4.1.2 Matrixelemente in Mischlösung II A 74
12.4.1.3 Matrixelemente in Mischlösung II B 75
12.4.1.4 Matrixelemente in Mischlösung II C 76

12.4.1.5 Matrixelemente in Mischlösung II D 77
12.4.1.6 Die Größe matrixbedingter Fehler bei der Berechnung der Probengehalte der Matrixelemente 78
12.5 Mischlösung III 80
12.5.1 Auswertung und Diskussion 81
12.5.1.1 Eichkurvenelemente der Mischlösung III 82
12.5.1.2 Matrixelemente in Mischlösung III A 84
12.5.1.3 Matrixelemente in Mischlösung III B 85
12.5.1.4 Matrixelemente in Mischlösung III C 86
12.5.1.5 Abschätzung der Größe matrixbedingter Fehler 87

13 Analysen 89
13.1 Einführung 89
13.2 Arbeitsweise 89
13.3 Analysen von BCS-Standards 89
13.3.1 Auswertung und Diskussion 90
13.4 Analysen technischer Salze 92
13.4.1 Auswertung und Diskussion 93
13.5 Nickelbestimmung in Hartmetall 93
13.5.1 Auswertung und Diskussion 94
13.6 Erzanalysen 94
13.6.1 Auswertung und Diskussion 95
13.7 Analysen von Oxidgemischen 98
13.7.1 Auswertung und Diskussion 99

14 Auswertung ohne inneren Standard 102
14.1 Einführung 102
14.2 Untersuchungsbedingungen 102
14.3 Auswertung und Diskussion 103

15 Untersuchung der Eignung von Kunststoffolien zur Erzeugung dünner Schichten 105
15.1 Einführung 105
15.2 Eigenschaften der Folien 105
15.3 Auswertung und Diskussion 106

16 Ausbreitungsverhalten 109
16.1 Einführung 109
16.2 Arbeitsweise 109
16.3 Auswertung und Diskussion 110

17 Ermittlung von Massenschwächungskoeffizienten für Milliporefilter 124
17.1 Einführung 124
17.2 Theoretische Zusammenhänge 124
17.3 Arbeitsweise 128
17.4 Auswertung und Diskussion 128

18 Ermittlung der Intensitätsverteilung der Chromröhre 131
18.1 Einführung 131
18.2 Beschreibung des kontinuierlichen Spektrums in der Literatur 132
18.3 Schwierigkeiten bei der Auswertung von Streuspektren 134
18.4 Untersuchungsbedingungen 136
18.4.1 Arbeitsweise 136
18.4.2 Beschreibung der Streuobjekte 137
18.4.3 Meßbedingungen 138
18.5 Auswertung und Diskussion 138
18.5.1 Vergleich der ermittelten Intensitätsverteilung mit Literaturspektren 150

19 Korrektur von Matrixeffekten mit Hilfe berechneter Intensitätsverhältnisse 154
19.1 Einführung 154
19.2 Beschreibung der für die Korrektur von Matrixeffekten verwendeten Computerprogramme 155
19.3 Beitrag der Sekundäranregung zur gesamten Fluoreszenzstrahlung bei der Milliporefilter-Technik und deren Berücksichtigung 156

19.4 Einfluß des Spektrums auf die berechneten Intensitätsverhältnisse 162
19.5 Einfluß der Geometrie des Strahlengangs auf die berechneten Intensitätsverhältnisse 165
19.6 Matrixkorrektur bei Mischlösungen 167
19.7 Ermittlung des effektiven Durchmessers 171
19.8 Matrixkorrektur bei Analysen 173

20 Auswertung experimentell bestimmter Intensitätsverhältnisse mit Hilfe theoretisch berechneter Eichkurvenparameter 176
20.1 Einführung 176
20.2 Auswertung experimentell bestimmter Intensitätsverhältnisse an absolut berechneten Eichkurvenparametern 176
20.2.1 Auswertung experimentell bestimmter Intensitätsverhältnisse an berechneten Eichkurvenparametern bei Mischlösung I 177
20.2.2 Ermittlung von Probengehalten mit theoretisch berechneten Eichkurvenparametern 179
20.3 Auswertung experimentell bestimmter Intensitätsverhältnisse mit theoretisch berechneten Eichkurvenparametern unter Verwendung einer Vergleichsprobe 183
20.3.1 Ermittlung der Konzentration der Matrixelemente in Mischlösung I mit berechneten Eichkurvenparametern 184
20.3.2 Ermittlung der Zusammensetzung von BCS-Standards mit theoretisch berechneten Eichkurvenparametern 186

21 Zusammenfassung 189

Abkürzungsverzeichnis 193

Literaturverzeichnis 198

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546027_0041

1. Einleitung

Spektrometrische Methoden nutzen die Tatsache aus, daß die elektromagnetische Strahlung von Elementen zu deren Identifizierung und zu ihrer Gehaltsbestimmung herangezogen werden kann. Während optische Spektren nur geringe Anregungsenergien erfordern, da sie auf Elektronenübergängen im äußeren Bereich der Atomhülle beruhen, müssen zur Erzeugung von Röntgenspektren weitaus höhere Energiebeträge aufgewendet werden. Ihnen liegen Elektronenübergänge innerer Schalen zugrunde. Die zur Erzeugung der Röntgenspektren nötigen Anregungsenergien können zugeführt werden, indem man die Probe energiereicher Kathodenstrahlung aussetzt (Elektronenspektrometrie) oder durch Einstrahlen kurzwelliger Röntgenstrahlung (Primärstrahlung) eine Sekundärstrahlung erzeugt. Letzteres Verfahren bietet nicht unerhebliche Vorteile bei der Präparation der Probe. Es wird heute am häufigsten angewendet. Das sich hierauf gründende Analysenverfahren wird als Röntgenfluoreszenzanalyse bezeichnet.

Das Röntgenfluoreszenzspektrometer hat sich in den letzten 20 Jahren einen festen Platz in den Laboratorien erobert. Der Grund ist darin zu sehen, daß die Röntgenfluoreszenzanalyse anderen Analysenverfahren gegenüber erhebliche Vorteile aufweist. Die Röntgenspektren der Elemente bestehen aus wenigen Linien und sind einfach zu interpretieren. Dem Analytiker wird damit ein Werkzeug in die Hand gegeben, mit dem er sicher und schnell die Zusammensetzung von Stoffen bestimmen kann. Da die Intensität der Röntgenlinien proportional der Konzentration der betreffenden Elemente in der Probe ist, kann aus den gemessenen Intensitäten die Zusammensetzung der Probe ermittelt werden. Allerdings besteht im allgemeinen keine direkte Proportionalität zwischen der Konzentration des Elements und der gemessenen Intensität. Matrixeffekte, also Wechselwirkungseffekte der in der Probe enthaltenen Elemente untereinander, sind der Grund dafür, daß die Intensität eines Elements nicht nur von seiner Konzentration, sondern auch von der Umgebung, in der es sich befindet, bestimmt

wird. Sie können zu großen systematischen Fehlern bei röntgenfluoreszenzanalytischen Bestimmungen führen und standen lange Zeit der breiten Anwendung des Verfahrens als limitierender Faktor entgegen. Die Korrektur von Matrixeffekten ist auf zwei verschiedenen Wegen möglich: einmal können Matrixeffekte rechnerisch korrigiert werden, zum anderen kann durch ein geeignetes Präparationsverfahren dafür gesorgt werden, daß matrixbedingte Verfälschungen der Analysenergebnisse nur einen geringen Umfang annehmen können. Die mathematische Korrektur von Matrixeffekten erfordert umfangreiche Rechnungen. Sie hat sich erst in den letzten Jahren durchsetzen können, nicht zuletzt auf Grund der enormen Fortschritte, die auf dem Sektor der elektronischen Datenverarbeitung gemacht worden sind. Demgegenüber sind geeignete Präparationstechniken schon recht früh entwickelt worden. Gut bewährt hat sich das Prinzip der Verdünnung der Proben mit Substanzen, die vornehmlich Elemente mit kleiner Ordnungszahl besitzen und somit nur über ein relativ geringes Absorptionsvermögen verfügen. Das Probenmaterial wird mit dieser Substanz entweder gemischt und in Form einer Tablette gepreßt, in ihr gelöst oder mit ihr geschmolzen. Handelt es sich um ein schwer lösliches Probengut, so wird man zweifellos eine Präparationsform wählen, bei der die Substanz durch Pressen oder Ausgießen der Schmelze in Form einer Tablette zur Vermessung gelangt. Eine alternative Präparationstechnik bietet sich für gelöste Substanzen, geringe Niederschlagsmengen, wie sie bei der Spurenanalyse anfallen, und für flüssiges oder viskoses Probengut an. Erfolgt die Präparation in Form dünner Schichten, so können Interelementeffekte ebenfalls beseitigt oder doch zumindest so stark vermindert werden, daß sie für praktische Belange vernachlässigbar sind. In der nachstehenden Literaturübersicht wird ein Überblick über den Themenkreis gegeben, der einer Bearbeitung mit dünnen Schichten zugänglich gemacht wurde, da sich die vorliegende Arbeit mit Zusammenhängen beschäftigt, wie sie bei der Milliporefilter-Technik vorgefunden werden, einem Analysenverfahren, das ebenfalls dünne Schichten als Präparationsform verwendet.

2 Literaturübersicht

Zum Thema Röntgenfluoreszenz gibt es eine Fülle von Veröffentlichungen. Ich möchte mich deshalb darauf beschränken, anhand weniger Beispiele die in der Literatur beschriebenen typischen Anwendungsgebiete zu skizzieren, bei denen dünne Schichten als Präparationsform für röntgenfluoreszenzanalytische Bestimmungen dienen.

Dünne Schichten werden vorzugsweise dann verwendet, wenn es gilt, Spurenbestandteile anzureichern und zu bestimmen. Dabei wird das zu bestimmende Element stets aus seiner ursprünglichen Matrix isoliert. RUDOLPH/NADALIN (1), LUKE (2,3) und STORK/JUNG (4,5) benutzen zur Abtrennung eine Fällung und vermessen den Niederschlag direkt auf dem Filter. GREEN/LAW/CAMPBELL (6) und TAYLOR/BEAMISCH (7) führen die Isolierung des Elements mit Hilfe von Filtern durch, die mit Ionenaustauscherharzen imprägniert sind. CARLTON/RUSS (8) gelingt es auf diese Weise, Bestimmungen im ppm- und ppb-Bereich durchzuführen.

In den letzten Jahren hat sich dabei das Gewicht der Forschung in zunehmendem Maße auf die Bestimmung von Staubpartikeln in Emissionen und von Metallen in Suspensionen verlagert, Forschungsobjekte, die durch das gewachsene Umweltbewußtsein in den Vordergrund gerückt wurden. So analysieren O'CONNOR/KERRIGAN/THOMAS/GASSENG (9) Staubpartikel, die auf Cellulose- und auf Glasfiberfilter gesammelt werden. Sie korrigieren Absorptionseffekte und prüfen die Vollständigkeit der Abscheidung auf dem Filter. VAN ESPEN/NULLENS/ADAMS (10) bestimmen Elemente im Schwebstaub und in Wasser suspendierter Substanzen. EBERSPAECHER/SCHREIBER (11) und VAN GRIEKEN/ADAMS (12) untersuchen mit Aerosolen beladene Filter und entwickeln Methoden, die eine zuverlässige Gehaltsbestimmung erlauben.

Eine andere Gruppe von Veröffentlichungen umfaßt spezielle Methoden, bei denen die dünne Schicht eine für das Untersuchungsobjekt angepaßte Präparationsform ist. So gelingt es McGINNESS/SCOTT/MORTENSEN (13) Ti, Ca und Pb in Farben zu bestimmen, indem sie diese als dünnen Film auf eine Mylar- oder Aluminiumfolie auftragen. Die beschichteten Folien werden bei 105° C getrocknet und anschließend vermessen. Als inneren

Standard verwenden sie Cu. KUBO/BERNTHAL/WILDEMAN (14) beschreiben eine Bestimmung von Spurenelementen in Öl. In der dünnen Schicht erkennen sie eine für ihr Verfahren geeignete Präparationsform. KLAUS/KRÜGER (15) publizieren eine Methode, die für die Analyse von metallorganischen Verbindungen eine hohe Eignung aufweist. Sie tragen 0.1 ml der gelösten Verbindung auf einen Objektträger bzw. auf Filterpapier auf, das zur Diffusionsbegrenzung mit einem Wachsring versehen ist. Die getrocknete Probe wird direkt vermessen. Sie arbeiten mit innerem Standard. Ein Verfahren zur Bestimmung von Spurenelementen im Blutserum, das ohne inneren Standard auskommt, beschreibt BEITZ (16).

Die Bestimmung eines Elementes in beliebiger Matrix mit Hilfe einer einzigen Eichkurve hat ein interessantes Verfahren zum Ziel, das von CHUNG/LENTZ/SCOTT (17) stammt. Sie mischen die Probe mit einer Lösung, die Polymethyl- und Polybutylmethacrylat enthält. Die Probe wird auf einen Mylarfilm aufgetragen, wodurch ein dünner Kunststoffilm entsteht, der nach dem Trocknen zur Vermessung gebracht wird. Sie arbeiten mit innerem Standard und erreichen mit ihrem Verfahren Standardabweichungen von etwa 7 %.

3 Problemstellung

Die Untersuchung der Eignung dünner Schichten als Präparationsform für röntgenfluoreszenzanalytische Bestimmungen gehört zu den traditionellen Forschungsgebieten an der Universität Marburg. So weist GJAVOTCHANOFF (18) in seiner Dissertation 1965 darauf hin, daß eine auf Platinronden aufgebrachte Boraxschicht ein Medium darstellt, auf dem sich aufgetropfte Metallsalzlösungen homogen und reproduzierbar ausbreiten. SCHMIDT (19) baut dieses Verfahren zu einer breit anwendbaren Arbeitsmethode aus, die für eine routinemäßige Produktionskontrolle geeignet erscheint. Allerdings ist dieses Verfahren umständlich, zeitraubend und erfordert ein erhebliches Geschick bei der Präparation der Meßobjekte. Anknüpfend an die erwähnten Vorarbeiten habe ich in meiner Diplomarbeit (20) ein Verfahren entwickelt, das wesentlich größere Analysengenauigkeiten zuläßt, als das von SCHMIDT beschriebene Verfahren. Es ist zudem einfacher in der Handhabung, leicht zu beherrschen und wenig störanfällig. Das Verfahren nutzt die gute Reproduzierbarkeit im Ausbreitungsverhalten der auf Milliporefilter aufgetragenen Probenlösungen aus, um für röntgenfluoreszenzanalytische Zwecke geeignete Schichten herzustellen. Die Vorzüge der Milliporefilter-Technik und ihre Eignung für analytische Bestimmungen habe ich bereits im Rahmen meiner Diplomarbeit aufzeigen können. Allerdings sind hierbei nur eine kleine Anzahl von Elementen untersucht worden. Ziel der Dissertation ist es deshalb, die Anwendbarkeit des Verfahrens für beliebige Elementgemische zu belegen, Fehlerquellen aufzuzeigen und Wege zu deren Beseitigung zu weisen. Des weiteren soll versucht werden, durch Auswertung der gemessenen Intensitätsverhältnisse an theoretisch berechneten Eichkurven Arbeitsaufwand und Analysenzeit auf ein Minimum zu beschränken.

4 Grundlagen der Milliporefilter-Technik

Regt man die Fluoreszenzstrahlung eines Elements in einer Probe der Dicke d mit Hilfe polychromatischer Primärstrahlung an, so ist die Intensität der Fluoreszenzstrahlung bis zur Tiefe x gegeben durch:

$$I_p^p(\lambda_i) = \int_{\lambda_o}^{\lambda_k} \int_{x=0}^{x} I_o(\lambda) \cdot Q_i(\lambda) \cdot e^{-\left(\frac{\mu_p(\lambda)}{\sin\alpha} + \frac{\mu_p(\lambda_i)}{\sin\beta}\right)x} \cdot \frac{dx}{\sin\beta} \cdot d\lambda \qquad (1)$$

$$Q_i(\lambda) = \tau_i(\lambda) \cdot w_i \frac{r_i - 1}{r_i} g_i \qquad (2)$$

Der hier dargestellte Zusammenhang beschreibt die durch Pirmäranregung erzeugte Fluoreszenzstrahlung, die aus der Probe unter dem Winkel ß austritt. Er geht auf eine Ableitung von SHIRAIWA/FUJINO (21) zurück.
Im einzelnen bedeuten hierbei:

$I_p^p(\lambda_i)$ = Intensität der durch Primäranregung erzeugten Fluoreszenzstrahlung des Elements i in der Probe

λ_o = Wellenlänge der kurzwelligen Grenze des Röhrenspektrums

λ_k = Wellenlänge der Absorptionskante der betrachteten Strahlung

$I_o(\lambda)$ = Intensität des Röhrenspektrums

$\mu_p(\lambda)$ = linearer Massenschwächungskoeffizient der Probe P

$\mu_p(\lambda_i)$ = linearer Massenschwächungskoeffizient der Probe P bei der Wellenlänge der betrachteten Fluoreszenzstrahlung

$\tau_i(\lambda)$ = linearer photoelektrischer Absorptionskoeffizient des Elements i

w_i = Fluoreszenzquantenausbeute für die betrachtete Strahlung des Elements i

r_i = Absorptionskantensprung an der für die Anregung der betreffenden Serie verantwortlichen Absorptionskante

g_i = Übergangswahrscheinlichkeit für die betrachtete Linie der betreffenden Serie

Über die Bedeutung der Größen x, dx, α und ß gibt die Abbildung 1 Auskunft.

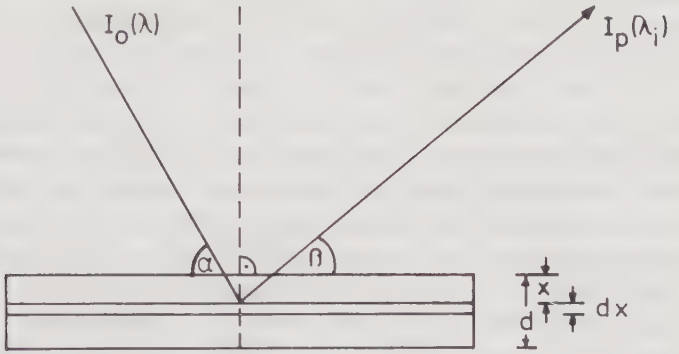

Abb. 1: Anregung der Fluoreszenzstrahlung in der Probe mit Hilfe polychromatischer Primärstrahlung, die unter einem Winkel α in die Probe eindringt.

Der lineare Massenschwächungskoeffizient und der lineare photoelektrische Absorptionskoeffizient sind Größen, die von der Dichte und der Zusammensetzung der Probe bestimmt werden. Wird die Gleichung (1) im Bereich von x = 0 bis x = d über die Schichtdicke integriert, so erhält man die Gleichung (3)

$$I_p^p(\lambda_i) = \frac{1}{\sin\beta} \int_{\lambda_o}^{\lambda_k} I_o(\lambda) \cdot Q_i(\lambda) \frac{1 - e^{-\left(\frac{\mu_p(\lambda)}{\sin\alpha} + \frac{\mu_p(\lambda_i)}{\sin\beta}\right) d}}{\frac{\mu_p(\lambda)}{\sin\alpha} + \frac{\mu_p(\lambda_i)}{\sin\beta}} d\lambda \qquad (3)$$

Die Fluoreszenzintensität des Elements i ist über eine Exponentialfunktion mit der Konzentration und der Schichtdicke verknüpft. Für den Grenzfall sehr dünnen Schichten kann die e-Funktion in Reihe entwickelt und die Reihenentwicklung nach dem zweiten Glied abgebrochen werden. Man erhält die Gleichung (4)

$$I_p^p(\lambda_i) = \frac{d}{\sin\beta} \int_{\lambda_o}^{\lambda_k} I_o(\lambda) \cdot Q_i(\lambda) \cdot d\lambda \qquad (4)$$

Bei hinreichend dünnen Schichten ist die Fluoreszenzintensität sowohl der Konzentration als auch der Schichtdicke direkt proportional. Die Gleichung (4) zeigt weiter, daß die Fluoreszenzintensität nicht mehr von den Matrixelementen beeinflußt wird. Matrixeffekte können also vollständig eliminiert werden, indem man sehr dünne Schichten als Präparationsform wählt. Allerdings hat dieses Verfahren bislang keine große praktische Bedeutung erlangt. Das hat zwei Gründe: einmal ist es sehr schwierig, sehr dünne Schichten mit der notwendigen Reproduzierbarkeit herzustellen, zum anderen werden mit abnehmender Schichtdicke nicht nur die Matrixeffekte kleiner, sondern auch die Fluoreszenzintensität nimmt drastisch ab. Geringe Intensitäten führen zu großen statistischen Fehlern bei der Impulsmessung oder machen lange Meßzeiten erforderlich. Die Milliporefilter-Technik arbeitet im Bereich dünner, aber endlicher Schichtdicken. Sie versucht, einen optimalen Arbeitsbereich zu finden, bei dem die gemessenen Intensitäten hinreichend groß sind, um kurze Meßzeiten und kleine statistische Fehler zu gewährleisten, andererseits aber matrixbedingte systematische Fehler weitgehend vermieden werden.

Bei der Milliporefilter-Technik werden 10 µl der Probenlösung mit Hilfe einer Mikropipette auf das Filter aufgetragen. Die Lösung breitet sich auf der Oberfläche des Filters aus und dringt in das Filter ein. Nach dem Trocknungsprozeß ist die Substanz in einem Filterbereich, der durch die Größe des Ausbreitungsflecks abgegrenzt wird, mehr oder weniger homogen verteilt.

Das Abmessen so kleiner Probenvolumina ist nicht mit der erforderlichen Genauigkeit möglich. Da die Milliporefilter-Technik im Bereich dünner, aber endlicher Schichtdicken arbeitet, darf nicht erwartet werden, daß Matrixeffekte allein durch das Verteilen der Substanz im Filter vollständig eliminiert werden können. Zudem führt eine nicht auszuschließende Inhomogenität der Substanzverteilung im Filter zu einer Vergrößerung von Matrixeffekten. Die genannten Fehlerquellen lassen sich beseitigen, wenn man mit einem inneren Standard arbeitet. Der innere Standard ist ein Element, das allen Probenlösungen in gleicher Konzentration zugesetzt wird.

Ausgewertet wird das aus den Intensitäten von Element (I_{EL}) und Standard (I_{STD}) gebildete Intensitätsverhältnis V:

$$V = \frac{I_{EL}}{I_{STD}} \qquad (5)$$

Soll der innere Standard seine Funktion optimal erfüllen, so muß er den spektroskopischen Eigenschaften des Elements angepaßt werden. Die Kriterien hierfür sind den einschlägigen Fachbüchern zu entnehmen*). Der wichtigste Gesichtspunkt ist zweifellos der, daß die Fluoreszenzlinien von Element und Standard möglichst nahe beieinander liegen, ohne sich gegenseitig zu stören.

Die Milliporefilter-Technik vermag ein Element in Proben unterschiedlicher Herkunft und unterschiedlicher Zusammensetzung anhand einer einzigen Eichkurve zu bestimmen. Besonders vorteilhaft ist es für ein Analysenverfahren, wenn möglichst viele Elemente mit Hilfe eines einzigen inneren Standards bestimmt werden können, ohne daß damit eine zu starke Vergrößerung der Fehler in Kauf genommen werden muß. Die Milliporefilter-Technik bietet diesen Vorteil.

Nicht nur von den Matrixelementen, sondern auch vom Milliporefilter selbst gehen Absorptionseffekte auf die Fluoreszenzstrahlung aus. Da das Filter vorwiegend aus Elementen niedriger Ordnungszahlen besteht, das Absorptionsvermögen der Elemente aber stark mit Ordnungszahl und Wellenlänge zunimmt, ist die Filterabsorption nur im langwelligen Bereich von Bedeutung. Darüber hinaus ist eine Beeinflußung der Intensitätsverhältnisse nur dann zu erwarten, wenn die Fluoreszenzlinien von Element und Standard weit auseinander liegen und im Filter eine nicht reproduzierbare Substanzverteilung vorliegt.

Das Intensitätsverhältnis ist stets mit einem größeren Fehler behaftet als die Intensitäten, aus denen es berechnet wird. Zählt man beispielsweise für das Element und für den

---

*) siehe dazu u.a. BERTIN, Principles and Practice of X-Ray Spectrometric Analysis, S. 594 ff.

Standard jeweils 100 000 Impulse, so beträgt die prozentuale Standardabweichung*) der Intensitätsmessung 0.32 %. Aufgrund des Fehlerfortpflanzungsgesetzes errechnet sich für das Intensitätsverhältnis eine prozentuale Standardabweichung von 0.45 %. In diesem Beispiel ist also der statistisch bedingte Fehler für das Intensitätsverhältnis 1.4-mal größer als der Fehler der Impulsmessung. Der Fehler der Impulsmessung des zu bestimmenden Elements ist nur geringfügig kleiner als der Fehler, der für das Intensitätsverhältnis berechnet wird, wenn der innere Standard eine sehr viel größere Intensität als das zu bestimmende Element besitzt. Durch die Wahl der Untersuchungsbedingungen kann also sichergestellt werden, daß die erreichbare Genauigkeit durch die Auswertung über Intensitätsverhältnisse praktisch nicht verringert wird. Somit überwiegt der Vorteil der Eliminierung der oben genannten gravierenden Fehlerquellen mit Hilfe eines inneren Standards gegenüber der geringfügigen Erhöhung des zählstatistischen Fehlers. Überhaupt führt eine Herabsetzung des Zählfehlers nur dann zu einer Verbesserung der Analysengenauigkeit, wenn er der genauigkeitsbestimmende Faktor ist. So haben BUCHANAN/FOO-CHONG TSAI (22) und PUPP (23) nachgewiesen, daß auch andere Fehlerquellen (Drift der elektronischen Meßinstrumente, Ungenauigkeiten beim Einstellen der Meßposition, Schwankungen im Röhrenstrom, Reproduzierbarkeit der Probenposition usw.) die Analysengenauigkeit begrenzen. Man kann den in der Literatur publizierten Daten entnehmen, daß die untere Fehlergrenze für röntgenfluoreszenzanalytische Bestimmungen bei etwa 0.5 % liegt. Letztlich wird die Güte eines röntgenfluoreszenzanalytischen Bestimmungsverfahrens selten - ausgenommen Spurenanalysen - von statistischen Fehlern, sondern von der Zuverlässigkeit bestimmt, mit der matrixbedingte systematische Fehler vermieden werden.

---

*) Die prozentuale Standardabweichung ist gegeben durch:

$$\delta_p = \frac{100}{\sqrt{N}}$$

δ_p = prozentuale Standardabweichung
N = Anzahl der gesammelten Impulse

5 Arbeitsweise

Zur Herstellung der Eichkurven wurden den frisch angesetzten Stammlösungen der ausgewählten Elemente aliquote Mengen entnommen. Vorzugsweise wurde mit schwach mineralsauren Probenlösungen gearbeitet. Es ist aber auch möglich, mit stark sauren, ammoniakalischen oder alkalischen Probenlösungen zu arbeiten, wenn dies die chemischen Eigenschaften der betreffenden Ionen zulassen oder erfordern. Mit Hilfe einer Mikropipette wurden 10 µl der Probenlösung auf das Milliporefilter aufgetragen und von jeder Probe eine Doppelbestimmung gemacht.

Die Intensitätsbestimmung setzt die Kenntnis von Linien- und Untergrundintensität voraus. Dazu sind zwei Messungen erforderlich, eine am Ort des Maximums und eine neben der Linie. Mit Hilfe einer Blindprobe wurde die Untergrundintensität am Ort des Linienmaximums berechnet und hiermit die Nettointensität bestimmt*). Die Zählzeit betrug am Linienmaximum 3 x 1 Minute und für die Ermittlung der Untergrundstrahlung 2 x 1 Minute.

Der Untersuchungsbereich wurde so gewählt, daß alle Elemente mit dem Analysatorkristall LiF-(200) vermessen werden konnten. In diesem Bereich lassen sich alle Elemente bestimmen, deren Ordnungszahl ≙ 19 ist. Seine langwellige Grenze liegt bei ca 3.5 Å.

---

*) Siehe dazu: KINSCHER, Diplomarbeit, Seite 21-22

6 Auswertung

Bei den gemessenen Impulsraten wird eine Totzeitkorrektur durchgeführt. Die Auswertung erfolgt mit Hilfe selbstgeschriebener Computerprogramme. Sie erfolgte im Rechenzentrum der Universität Marburg.

Bei der Berechnung der Meßfehler wurde ein Apparate- und Arbeitsfehler von 0.2 % berücksichtigt (18,24).

6.1 Eichkurven

Aus den Meßwerten werden zunächst die Nettointensitäten von Element und innerem Standard berechnet und das Intensitätsverhältnis gebildet. Die Berechnung der Eichkurvenparameter erfolgt durch Ausgleichsrechnung. Zwei Verfahren werden angewendet:

a. die Methode der kleinsten Fehlerquadratsumme nach GAUSS

b. ein modifiziertes GAUSS-Verfahren, bei dem die kleinste Quadratsumme der relativen Fehler gebildet wird (nach KNECHT/STORK (25)).

Eine sukzessive Ausgleichsrechnung dient der Erkennung systematischer Veränderungen von Eichkurvenparametern und damit zum Aufspüren von Matrixeffekten. Hierbei wird die Eichkurve in einen oberen und einen unteren Bereich aufgeteilt, wobei die Zahl der Meßpunkte der beiden Bereiche sytematisch verändert wird. Für jeden Bereich werden charakteristische Eichkurvenparameter berechnet: Steigung a, Ordinatenabschnitt b, Korrelationskoeffizient r und Gütekoeffizient g *). Eine Fehleranalyse dient dazu, für jeden Eichkurvenpunkt Gesamtfehler, Zählfehler und Probenfehler zu bestimmen. Der Gesamtfehler

---

*) KNECHT/STORK charakterisieren die Güte der Eichkurven mit Hilfe der prozentualen Fehler der zurückgerechneten X-Werte. Sie definieren einen Gütekoeffizienten g durch folgende Gleichungen:

$$g = \sqrt{\frac{\Sigma(\%\ \text{Abweichungen})^2}{n-1}}$$

$$\%\ \text{Abweichung} = \frac{X_{\text{zurückgerechnet}} - X_{\text{gegeben}}}{X_{\text{gegeben}}}\ 100$$

ergibt sich dabei aus der Abweichung des experimentell bestimmten Intensitätsverhältnisses von dem durch Ausgleichsrechnung ermittelten. Hierdurch erhält man u.a. Aufschluß über die Reproduzierbarkeit der Messungen, kann große Fehler erkennen und sie eliminieren. Der mittlere Fehler $\bar{f}$ der Eichkurve ist der Mittelwert aus den Beträgen der Gesamtfehler der einzelnen Meßpunkte. Er wird mit einem analog berechneten mittleren statistischen Meßfehler $\bar{f}_m$ verglichen, um dessen Anteil am Gesamtfehler abschätzen zu können.

6.2 Analysen

Mit Hilfe zuvor berechneter Eichkurvenparameter wird aus den für die Probenelemente ermittelten Intensitäten deren Gehalt und die Standardabweichung der Bestimmungen berechnet. Aus der Substanzeinwaage kann auf die prozentuale Zusammensetzung der Probe geschlossen werden.

6.3 Darstellung der Auswertungsergebnisse

Die Auswertungsergebnisse werden in Form von Tabellen wiedergegeben. Der besseren Übersichtlichkeit wegen enthalten sie in der Regel die Parameter des GAUSS-Ausgleiches, obwohl bei allen Eichkurven auch die Parameter des KNECHT/STORK-Ausgleiches berechnet wurden. Die Elemente sind in den Tabellen nach steigender Wellenlänge der bei der Untersuchung verwendeten Fluoreszenzlinie angeordnet. Da viele Effekte wellenlängenabhängig sind, wird dadurch eine bessere Einsicht in die Zusammenhänge ermöglicht. Zur Darstellung der Auswertungsergebnisse wurden die für die betreffenden Größen in der Literatur üblicherweise verwendeten Abkürzungen benutzt. Sie sind im Abkürzungsverzeichnis zusammengestellt.

7 Verwendete Geräte und Chemikalien

7.1 Meßgerät

Als Meßgerät diente ein PHILIPS-Sequenzspektrometer vom Typ PW 1220. Es war mit einer Chromröhre (Typ: PW 2188/00) ausgestattet. Zur Parallelisierung der Strahlung kann wahlweise ein Grobkollimator (Plattenabstand: 0.45 mm, Länge 95 mm) oder ein Feinkollimator (Plattenabstand: 0.15 mm, Länge 95 mm) verwendet werden. Die Dispersion der Strahlung erfolgt mit Hilfe eines LiF-Analysatorkristalls. Als Detektor standen ein Gas-Durchflußzähler (F) und ein Szintillationszähler (S) zur Verfügung, die auch simultan (F+S) verwendet werden können.

7.2 Meßbedingungen

Betriebsart	: Die Impulsmessung erfolgte im Vakuum (≦ 0.05 Torr) unter Drehung der Küvette. Die Meßpositionen wurden von Hand eingestellt.
Impulshöhendiskriminierung	: extern
Kollimator	: fein
Kristall	: LiF-(200)
Meßzeit	: 3 x 1 Minute (Linienmaximum) 2 x 1 Minute (Untergrund)
Röhrenspannung	: 45 KV
Röhrenstrom	: 40 mA
Zähler	: F, S oder F+S
Zählerspannung	: 1750 V (F-Zähler) 1080 V (S-Zähler)

Wenn von diesen Meßbedingungen abgewichen wurde, ist dies an entsprechender Stelle vermerkt.

7.3 Geräte zur Präparation der Proben

Mikropipette "MARBURG" 3102 der Firma Netheler und Hinz, Hamburg. Sie gestattet die Abnahme von Probenvolumina im Bereich von 5-100 µl.

Platingeräte
Zur Herstellung von Borax-Tabletten wurden Platintiegel und Gießformen aus einer Platin/Goldlegierung verwendet.

Öldruckpresse
Sie diente zur Herstellung von Streuobjekten.

7.4 Ausbreitungsunterlagen

Milliporefilter, GSWP 02500, Durchmesser: 25 mm
Hersteller: Millipore Filter GmbH, Neu-Isenburg

Cellulosehydratfolie CELLOPHAN P 650

Polyesterfolie HOSTAPHAN BN 100 und RN 250
Hersteller der Folien: Kalle, Wiesbaden-Biebrich

7.5 Chemikalien

Alle verwendeten Chemikalien besaßen die Qualität "p.a.". Lediglich das zur Herstellung der Tellureichkurve (s.S. 99) verwendete Metallpulver war "chemisch rein".
Es wurde durchweg bidestilliertes Wasser verwendet.

8 Totzeitkorrektur

8.1 Einführung

Es stellt sich sofort die Frage, ob bei einem Verfahren, das mit dünnen Schichten arbeitet, überhaupt eine Totzeitkorrektur notwendig ist. Dazu ist es hilfreich, wenn man sich einmal überlegt, wie groß der Fehler sein kann, der durch Vernachlässigung der Totzeitkorrektur auftritt. Für die von mir durchgeführten Messungen wurden für den inneren Standard 50 000 bis 150 000 und für das zu bestimmende Element am obersten Eichkurvenpunkt 100 000 bis 800 000 Impulse pro Minute gemessen. Legt man der Abschätzung eine Totzeit von 1 µs zugrunde, und nimmt man für den Standard eine Impulsrate von 100 000 und für das zu bestimmende Element von 400 000 Impulsen/Minute an, so vergrößert sich bei Berücksichtigung der Totzeit das Intensitätsverhältnis um 0.5 %. Die durch Vernachlässigung der Totzeit auftretenden Fehler sind tatsächlich gering. Da sie aber dieselbe Größenordnung erreichen können, wie die Zählfehler und die meßtechnisch bedingten Fehler, ist eine Totzeitkorrektur sinnvoll.

8.2 Bestimmung der Totzeit

Werden zwei Proben vermessen, die dasselbe Element in unterschiedlicher Konzentration enthalten, so ist das Intensitätsverhältnis nicht konstant, sondern vom angelegten Röhrenstrom abhängig. Diese Tatsache nutzt ein Verfahren zur Bestimmung der Totzeit, das von HUTCHISON (26) vorgeschlagen wird. Er empfiehlt, daß das Konzentrationsverhältnis der beiden Elemente in den Proben etwa 1 : 10 betragen sollte und die Konzentrationen so zu wählen sind, daß eine Impulsrate von $6 \cdot 10^4$ Impulsen/Sekunde nicht überschritten wird.

8.2.1 Probenherstellung

Um den gesamten Untersuchungsbereich erfassen zu können, werden vier Elemente zur Totzeitbestimmung ausgewählt: Mo, Cu, Cr und Ba. Die Präparation erfolgte in Form von Borax-Tabletten, die durch Schmelzen der entsprechenden Salze mit

1 g LiF und 9 g $Na_2B_4O_7$ hergestellt wurden. Die gewählten Konzentrationen entsprachen den oben genannten Kriterien. Für Mo wurden zwei, für Cu und Ba drei Proben hergestellt. Die Präparierung spezieller Proben war dagegen für Cr nicht notwendig. Hier wurde die charakteristische Röhrenstrahlung mit Hilfe eines Borax-Streuobjektes ausgewertet.

8.2.2 Meßbedingungen

In Abänderung der auf Seite 22 angegebenen Meßbedingungen wurden Impulsmessungen bei drei verschiedenen Stromstärken (12, 30 und 50 mA) durchgeführt. Die Zählzeit wurde der Impulsrate angepaßt. Sie variierte zwischen 4 x 40 s und 3 x 40 s. Die Auswahl der Linien und der Wellenlängen ist der Tabelle 1 zu entnehmen.

Tabelle 1

Auswahl der Linien

Element	:	Mo	Cu	Cr	Ba
Linie		K_α	K_α	K_α,K_β	L_α
Wellenlänge der Linie	:	0.71	1.54	2.18	2.78

8.2.3 Auswertung und Diskussion

Die nach dem Verfahren von HUTCHISON (26) erhaltenen Totzeiten sind in der Tabelle 2 aufgeführt. Bei den dort zusammengestellten Resultaten handelt es sich um Mittelwerte, denen - je nach Element - 3 bis 8 Einzelwerte zugrunde liegen. Um die Zuverlässigkeit der zur Mittelwertbildung herangezogenen Einzelwerte überprüfen zu können, wurde neben der Totzeit auch der wahrscheinliche Fehler für die Totzeitbestimmung berechnet. Die Tabelle 2 enthält neben den experimentell bestimmten Totzeiten auch die Standardabweichung des dort angegebenen Mittelwerts. Den unter "Cr" aufgeführten Ergebnissen liegt die Auswertung des Intensitätsverhältnisses von K_α- und K_β-Linie der Röhrenstrahlung zugrunde. Die in der Tabelle 1 angegebene Wellenlänge ist die aus beiden Li-

Tabelle 2

Experimentell ermittelte Totzeit in µs

Element	: Mo	Cu	Cr	Ba
F-Zähler	: --	2.3 ± 0.2	1.1 ± 0.1	1.2 ± 0.1
S-Zähler	: 1.6 ± 0.2	1.5 ± 0.1	--	--
F+S-Zähler	: 1.9 ± 0.3	1.3 ± 0.1	1.2 ± 0.2	1.3 ± 0.2

nien berechnete mittlere Wellenlänge.

Die eigentliche Totzeit ist für Proportional- und Szintillationszähler sehr kurz. Sie beträgt meist nicht mehr als 0.3 µs. Die Totzeit ist vom Typ des Generators, der die Röhre speist, und von Intensität und Energie der zu messenden Strahlung abhängig. Für die Intensitätsmessung ist aber nicht die Totzeit der Zählrohre ausschlaggebend, sondern die effektive Totzeit, die das elektronische Meßsystem mit einschließt. Die effektive Totzeit liegt wesentlich höher. Sie beträgt 1 bis 2 µs, wie der Tabelle 2 zu entnehmen ist. Bei dem von mir verwendeten Röntgenfluoreszenzgerät ist eine untere Grenze für die Totzeit dadurch gegeben, daß der Impulsformungsprozeß 1 µs in Anspruch nimmt. Die experimentell bestimmten Totzeiten nähern sich dieser Grenze im langwelligen Bereich. Bei kürzeren Wellenlängen werden bei allen Zählern etwas größere Totzeiten ermittelt. Aufgrund der geringen Empfindlichkeit des F-Zählers im kurzwelligen und des S-Zählers im langwelligen Bereich konnten hier keine zuverlässigen Werte bestimmt werden.

Das von HUTCHISON vorgeschlagene Verfahren erwies sich als einfach in der Durchführung und zuverlässig. Die Genauigkeit der Werte - die Fehler liegen zwischen 10 und 20 % - ist für die bei der Milliporefilter-Technik zu erwartenden geringen Korrekturen völlig ausreichend.

9 Linearitätsbereich und Reproduzierbarkeit von Eichkurven

9.1 Einführung

Die Reproduzierbarkeit von röntgenfluoreszenzanalytischen Verfahren läßt sich nicht zuletzt aus der Güte der Eichkurven ablesen. Ein großer Linearitätsbereich der Eichkurven ist wünschenswert; er ist jedoch bei den meisten röntgenfluoreszenzanalytischen Verfahren klein. Als Ursache hierfür müssen Matrixeffekte verantwortlich gemacht werden. Umgekehrt läßt ein großer Linearitätsbereich den Schluß zu, daß nur geringe Matrixeffekte bestehen bzw. diese weitgehend eliminiert werden konnten. Aus diesem Grunde habe ich mich zunächst sehr intensiv mit Eichkurven beschäftigt, die unter verschiedenen Gesichtspunkten erstellt und ausgewertet wurden. Um den Linearitätsbereich der Eichkurven abschätzen zu können, habe ich den Konzentrationsbereich relativ groß gewählt. Für die Untersuchungen wurden Elemente ausgewählt, die als repräsentativ für den Untersuchungsbereich gelten können.

Aus den Auswertungsergebnissen und den beim Arbeiten mit Milliporefiltern gemachten Erfahrungen konnten wichtige Zusammenhänge erkannt werden, die sich fruchtbar auf die weitere Arbeit auswirken sollten. Die nachfolgend wiedergegebenen Untersuchungen können grob in zwei Kapitel unterteilt werden:

1. Eichkurven, bei denen der innere Standard dem zu bestimmenden Element angepaßt wird.
2. Eichkurven, bei denen möglichst viele Elemente mit Hilfe ein und desselben inneren Standards bestimmt werden können.

9.2 Arbeitsweise

Der Eichkurvenbereich erstreckte sich bis zu einer Konzentration von 1.5 g des betreffenden Elements in 100 ml Probenlösung. Er war in 8 Eichkurvenpunkte unterteilt, denen folgende Konzentrationen zukamen:

Probe	Konzentration (g EL/100 ml)	Probe	Konzentration (g EL/100 ml)
1	0.15	5	0.75
2	0.30	6	0.90
3	0.45	7	1.20
4	0.60	8	1.50

Zähler: F, F+S

9.3 Eichkurven mit angepaßtem innerem Standard

Ein innerer Standard wird als angepaßt bezeichnet, wenn seine Meßlinie und die gemessene Linie des Eichkurvenelements Schwächungen in möglichst gleichem Ausmaß unterliegen. Dies ist in der Regel der Fall, wenn die Wellenlängen dieser beiden Linien nahe beieinander liegen, ohne daß dadurch Störungen durch Sekundäranregung möglich sind. Für die Auswahl der Linien waren deshalb Wellenlängen und Intensität die bestimmenden Faktoren. Die Untersuchungsbedingungen sind in Tabelle 3 zusammengestellt.

Tabelle 3

Untersuchungsbedingungen

EL	Linie	λ(Å)	STD	Linie	λ(Å)	Konzentration STD (g/100ml)	Zähler
Cd	K_α	0.54	Mo	K_α	0.71	0.75	F+S
Zn	K_α	1.44	Co	K_α	1.79	0.50	F+S, F
W	L_α	1.47	Cu	K_α	1.54	0.25	F+S, F
V	K_α	2.50	La	L_α	2.66	0.20	F+S, F
Ba	L_α	2.78	Cs	L_α	2.89	0.15	F+S, F
Ca	K_α	3.36	K	K_β	3.45	0.50	F

9.3.1 Auswertung und Diskussion

Die Auswertungsergebnisse sind den Tabellen 4 und 5 zu entnehmen. Die dort verwendeten Symbole bedeuten:

a = Steigung
b = Ordinatenabschnitt
$\bar{f}$ (%) = mittlerer Fehler der Eichkurven (in %)
$\bar{f}_m$(%) = mittlerer statistischer Meßfehler der Eichkurve (in %)
g (%) = Gütekoeffizient (in %)
r = Korrelationskoeffizient
s_a = Standardabweichung der Steigung
s_b = Standardabweichung des Ordinatenabschnittes

In den Abbildungen 2 und 3 auf Seite 30 sind die Eichkurven für eine repräsentative Auswahl der Elemente (Cd, W, Zn, V und Ba) dargestellt.

Tabelle 4

Eichkurven mit angepaßtem innerem Standard
Auswertungsergebnisse für den F+S-Zähler

	Cd	Zn	W	V	Ba
GAUSS:					
a	0.7439	2.1444	1.0745	19.802	7.044
s_a	0.0033	0.0071	0.0051	0.085	0.024
b	-0.0026	-0.0049	0.0194	0.027	0.033
s_b	0.0028	0.0060	0.0043	0.072	0.020
r	0.999942	0.999967	0.999932	0.999945	0.999965
g (%)	1.11	0.61	1.90	0.63	0.40
$\bar{f}$ (%)	0.83	0.47	0.94	0.48	0.33
$\bar{f}_m$(%)	0.75	0.27	0.38	0.48	0.30
KNECHT/STORK:					
a	0.7488	2.1397	1.0893	19.840	7.040
b	-0.0056	-0.0017	0.0108	0.007	0.035
g (%)	0.68	0.52	0.93	0.60	0.40
$\bar{f}$ (%)	0.48	0.38	0.74	0.42	0.32
$\bar{f}_m$(%)	0.75	0.27	0.38	0.48	0.30

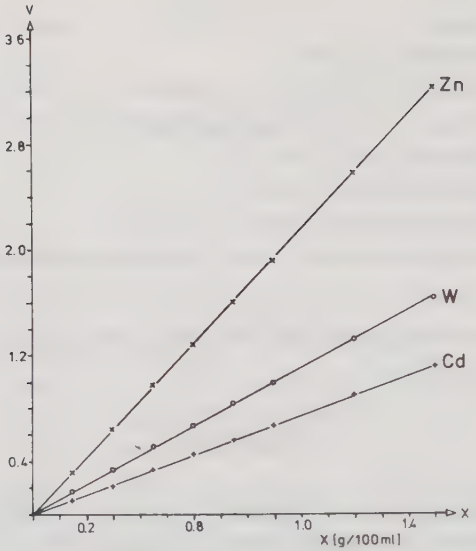

Abb. 2: Eichkurven mit angepaßtem innerem Standard für die Elemente Cd, Zn und W. Die Intensitätsverhältnisse (V) wurden mit dem F+S-Zähler ermittelt.

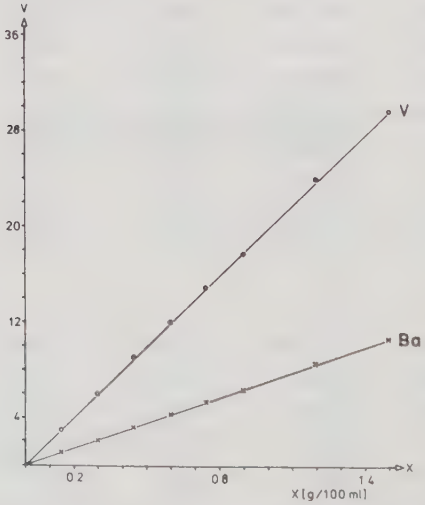

Abb. 3: Eichkurven mit angepaßtem innerem Standard für die Elemente V und Ba. Die Intensitätsverhältnisse (V) wurden mit dem F+S-Zähler ermittelt.

Tabelle 5

Eichkurven mit angepaßtem innerem Standard

Auswertungsergebnisse für den F-Zähler

	Zn	W	V	Ba	Ca
GAUSS:					
a	1.4818	1.0083	19.65	6.999	19.311
s_a	0.0077	0.0080	0.12	0.020	0.090
b	0.0127	0.0250	-0.133	0.040	0.199
s_b	0.0065	0.0067	0.11	0.017	0.076
r	0.999919	0.999813	0.999881	0.999976	0.999935
g (%)	1.94	3.09	0.91	0.48	1.92
$\bar{f}$ (%)	1.19	1.60	0.74	0.40	1.00
$\bar{f}_m$ (%)	0.31	0.47	0.48	0.30	0.34
KNECHT/STORK:					
a	1.4987	1.0311	19.57	6.992	19.575
b	0.0039	0.0117	-0.09	0.044	0.047
g (%)	1.52	1.45	0.76	0.46	1.05
$\bar{f}$ (%)	1.18	1.10	0.59	0.38	0.91
$\bar{f}_m$ (%)	0.31	0.47	0.48	0.30	0.34

Die in den Tabellen 4 und 5 mitgeteilten Ergebnisse der Ausgleichsrechnung zeigen, daß Matrixeffekte nahezu vollständig eliminiert werden, wenn der innere Standard dem zu bestimmenden Element optimal angepaßt ist. Bezeichnend hierfür ist die Reproduzierbarkeit der Eichkurven, die - wie sich in den Ergebnissen widerspiegelt - für röntgenfluoreszenzanalytische Verfahren außergewöhnlich gut ist. So werden - selbst über einen so großen Konzentrationsbereich von 0.15 g bis 1.5 g Element/100 ml Probenlösung - Korrelationskoeffizienten r erhalten, die beim F+S-Zähler zwischen 0.999932 und 0.999967 und beim F-Zähler zwischen 0.999813 und 0.999976 liegen. Die hohe Reproduzierbarkeit der Eichkurven drückt sich natürlich nicht nur in den Korrelationskoeffizienten, sondern auch in den kleinen Standardabweichungen für Steigung s_a und Ordinatenabschnitt s_b, den geringen mittleren Fehlern $\bar{f}$ und den

niedrigen Gütekoeffizienten g aus. Die Gütekoeffizienten sind vom Ausgleichsverfahren und von den Untersuchungsbedingungen abhängig. Sie liegen beim F+S-Zähler oft unter 1 %, beim F-Zähler zwischen 1 - 2 %, wobei der GAUSS-Ausgleich meist etwas höhere Gütekoeffizienten und größere mittlere Fehler liefert. Die etwas größeren Fehler bei der W-Eichkurve haben, wie sich nachträglich herausstellte, meßtechnische Ursachen*).

Können Fehler bei der Probenherstellung und durch Matrixeffekte vermieden werden, so wird die Genauigkeit des Verfahrens vom Meßfehler begrenzt, der sich aus Zählfehler und apparativen Fehlern zusammensetzt. Die mittleren Meßfehler sind sehr klein, sie betragen etwa 0.3 bis 0.4 %. Nur in ungünstigen Fällen, wenn z.B. die Intensität des zu bestimmenden Elements sehr gering ist - siehe die Cd-Eichkurve - sind etwas größere Meßfehler zu verzeichnen. Daß die mittleren Fehler der Eichkurven meist nur wenig größer sind als die mittleren Meßfehler beweist, daß Matrixeffekte weitgehend, aber nicht völlig eliminiert werden konnten. Die stärksten Matrixeffekte sind für die Ca-Eichkurve zu erwarten. Hier liefert die sukzessive Ausgleichsrechnung für die oberen 4 Eichkurvenpunkte eine um 2.6 % kleinere Steigung als für die unteren 4 Eichpunkte. Aus der Größe der Änderung der Steigung und der systematischen Weise, in der sich Steigung und Ordinatenabschnitt bei Vergrößerung des Eichkurvenbereiches verändern, kann belegt werden, daß es sich nicht um einen statistischen Effekt, sondern um matrixbedingte Einflüsse handelt. Aber auch bei den anderen Eichkurven treten Matrixeffekte auf. Allerdings sind diese schwächer als beim Ca und konnten deshalb vom inneren Standard besser kompensiert werden. Um zu zeigen, wie stark die Matrixeffekte sind, die der

*) Ein defektes Sinuspotentiometer war die Ursache für stärker streuende Meßwerte. Die Störung äußerte sich in einer kurzzeitigen Unterbrechung des Zählvorganges oder einer kurzen Verringerung der Zählfrequenz während der Messung. Geringere Meßgenauigkeiten sind bei den Eichkurven des Elements W in der Tabelle 4 und 5 und der Elemente Sr, Mo, Pb in den Tabellen 8 und 10 (siehe Seite 36 und 39) auf den genannten Defekt zurückzuführen.

Standard kompensieren mußte, sind in Tabelle 6 einige Auswertungsparameter für die Elemente Zn, Ba und Ca zusammengestellt worden, die durch Ausgleich der gemessenen Impulsraten ohne Berücksichtigung des inneren Standards erhalten wurden.

Tabelle 6

Auswertung ohne inneren Standard

EL	Eichpunkte 1 - 4			Eichpunkte 5 - 8		
	a	b	r	a	b	r
Zn	29.30	0.30	0.9996	29.60	-0.41	0.9984
Ba	35.89	1.89	0.9972	29.75	5.87	0.9981
Ca	63.64	0.48	0.9994	31.53	24.45	0.9984

Alle Impulsraten wurden durch 10 000 dividiert!

Ein Vergleich der Steigungen der beiden Eichkurvenbereiche gibt Auskunft über die Stärke der Matrixeffekte. Ihre Größe nimmt mit der Wellenlänge zu; so beträgt das Verhältnis aus der Steigung der oberen und der unteren 4 Eichkurvenpunkte für Zn 1.01, für Ba 0.83 und für Ca 0.50.

Die Untersuchung hat gezeigt, daß die Milliporefilter-Technik im gesamten Untersuchungsbereich anwendbar ist und die Eichkurven bei Verwendung eines angepaßten inneren Standards sich durch hohe Reproduzierbarkeit auszeichnen. Für alle Elemente wird über den gesamten Konzentrationsbereich hinweg eine lineare Beziehung zwischen Intensitätsverhältnis und Konzentration festgestellt.

9.4 Eichkurven mit nicht angepaßtem innerem Standard

Zur Vereinfachung der Arbeitsweise wäre es günstig, wenn man mit einem einzigen Standard möglichst viele Elemente des Periodensystems bestimmen könnte. Inwieweit dies ohne unvertretbare Einbuße an Genauigkeit möglich ist, wurde an Elementlinien untersucht, die den Bereich von kurzen (Mo-K_α-Linie: 0.71 Å; Tab. 7) bis zu langen Wellenlängen (Ca-K_α-Linie: 3.36 Å, Tab. 7) umfassen. Als innerer Standard diente generell das Element Zn, also ein nicht angepaßter innerer Stan-

dard.

Nun stellte sich im Verlaufe der Untersuchung heraus, daß das Ausbreitungsverhalten auf den beiden Filterseiten unterschiedlich ist, ein Effekt, der bei angepaßtem Standard nicht zu beobachten war.
Deshalb gliedert sich die Untersuchung in zwei Teile auf:

Eichkurven, bei denen das unterschiedliche Ausbreitungsverhalten der Lösung auf den beiden Filterseiten nicht beachtet wurde.

Eichkurven, bei denen das unterschiedliche Ausbreitungsverhalten der Lösung auf den beiden Filterseiten berücksichtigt wurde.

9.4.1 Eichkurven, bei denen das unterschiedliche Ausbreitungsverhalten der Lösung auf den beiden Filterseiten nicht beachtet wurde

9.4.1.1 Untersuchungsbedingungen

Die Auswahl der Linien und deren Wellenlängen sind aus Tabelle 7 ersichtlich. Die Konzentration des Standards Zn betrug 0.5 g Zn/100 ml Probenlösung.

Tabelle 7

Untersuchungsbedingungen

EL	Linie	λ(Å)	STD	Linie	λ(Å)
Mo	K_α	0.71	Zn	K_β	1.29
Sr	K_α	0.88	Zn	K_α	1.44
Pb	L_α	1.17	Zn	K_α	1.44
W	L_α	1.47	Zn	K_α	1.44
Cu	K_α	1.54	Zn	K_α	1.44
Ni	K_α	1.66	Zn	K_α	1.44
Co	K_α	1.79	Zn	K_α	1.44
Mn	K_β	1.91	Zn	K_α	1.44
Fe	K_α	1.94	Zn	K_α	1.44
V	K_α	2.50	Zn	K_α	1.44
Ba	L_α	2.78	Zn	K_α	1.44
Ca	K_α	3.36	Zn	K_α	1.44

9.4.1.2 Auswertung und Diskussion

Tabelle 8 enthält die Ergebnisse der Ausgleichsrechnung für Eichkurven mit nicht angepaßtem innerem Standard. Die dort verwendeten Symbole wurden bereits erläutert (siehe Seite 29). Für die Elemente Sr, Pb, Cu und Fe können die Eichkurven der Abbildung 4 entnommen werden.

Wie die in der Tabelle 8 zusammengestellten Ergebnisse zeigen, läßt sich tatsächlich eine große Anzahl von Elementen mit Hilfe eines einzigen inneren Standards bestimmen, ohne dadurch eine entscheidende Verschlechterung der Eichkurven in Kauf nehmen zu müssen. So werden für die Elemente Cu, Co, Ni, Fe, Mn und V Gütekoeffizienten von etwa 1 % erhalten und Korrelationskoeffizienten angetroffen, die durchweg größer als 0.9999 sind. Der mittlere Fehler liegt bei diesen Elementen zwischen 0.4 und 1.0 %. Die Güte der Eichkurven wird um so kleiner, je weiter die Fluoreszenzlinie des Elements von der des Standards entfernt ist. Deshalb sind für Ba und für Ca auch keine so guten Eichkurven mehr zu erwarten. Für diese beiden Elemente liegen die Gütekoeffizienten bei etwa 7 % und die mittleren Fehler bei 3 % (Ba) bzw. 6 % (Ca). Für Ba und Ca ist es also angebracht, einen geeigneteren Standard zu verwenden. Dies Beispiel zeigt aber sehr deutlich, daß die Genauigkeit eines röntgenfluoreszenzanalytischen Verfahrens im allgemeinen nicht vom Meßfehler bestimmt wird - er ist bei diesen beiden Elementen gering und beträgt weniger als 0.3 % - sondern von der Zuverlässigkeit, mit der matrixbedingte systematische Fehler vermieden werden. Auch für die Eichkurven derjenigen Elemente, deren Fluoreszenzlinien kurzwelliger liegen als die des Zn, werden nicht ganz so hohe Korrelationskoeffizienten erhalten. Sie liegen für die Elemente Sr, Pb, Mo zwischen 0.99972 und 0.99978. Da die Gütekoeffizienten mit 1 - 4 % und die mittleren Fehler mit 1 - 2 % in einem akzeptablen Bereich liegen, ist es jedoch für diese Elemente gerechtfertigt, wenn man auf eine optimale Anpassung des Standards verzichtet, um somit fast alle Elemente mit Ordnungszahlen $\geq$ 23 gegen einen einzigen inneren Standard bestimmen zu können.

Tabelle 8

Auswertungsergebnisse der Eichkurven mit nicht angepaßtem innerem Standard

F+S-Zähler

	Mo	Sr	Pb	W	Cu	Ni	Co	Mn	Fe	V	Ba	Ca
a	6.163	1.0756	0.4518	0.5531	2.0302	2.1110	1.8864	0.1979	1.7496	2.183	2.309	3.94
s_a	0.060	0.0091	0.0044	0.0045	0.0098	0.0094	0.0038	0.0007	0.0088	0.012	0.042	0.19
b	-0.128	-0.0116	0.0054	0.0126	0.0026	-0.0226	0.0059	0.0017	-0.0055	0.017	0.105	0.11
s_b	0.051	0.0077	0.0037	0.0038	0.0083	0.0079	0.0032	0.0006	0.0074	0.010	0.036	0.16
r	0.99972	0.99978	0.99972	0.99981	0.99993	0.99994	0.99999	0.99996	0.99993	0.99991	0.99900	0.99
g (%)	1.29	1.70	3.85	2.53	0.73	1.30	0.49	1.18	1.28	1.35	7.01	7.28
$\bar{f}$ (%)	0.97	1.41	2.39	1.35	0.56	0.85	0.37	0.65	0.98	0.93	3.07	5.85
$\bar{f}_m$(%)	0.75	0.33	0.43	0.36	0.28	0.27	0.27	0.59	0.28	0.26	0.26	0.26

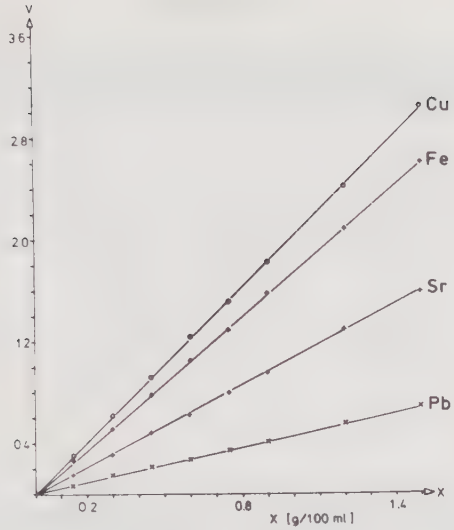

Abb. 4: Eichkurven mit nicht angepaßtem innerem Standard (Zn) für die Elemente Sr, Pb, Cu, Fe. Die Intensitätsverhältnisse wurden mit dem F+S-Zähler bestimmt.

Es ist zunächst nicht einsichtig, weshalb die W-Eichkurve nicht die erwartet hohe Güte aufweist, obwohl die zur Auswertung benutzte L_α-Linie nur wenig langwelliger als die Zn-K_α-Linie liegt. Die Ursache ist, daß beide Linien zu dicht beieinander liegen und deshalb mit zunehmender W-Konzentration eine Überhöhung der Zn-Intensitäten feststellbar ist. Die Folge ist eine Verringerung der Steigung bei der W-Eichkurve. Ich habe deshalb einen zusätzlichen Meßpunkt zwischen den beiden Linien eingefügt, um mit dessen Hilfe die Überhöhung der Zn-Intensitäten rechnerisch korrigieren zu können. Die Berechnung der W-Intensität am Ort der Zn-Linie erfolgte dabei unter Verwendung einer GAUSS-Funktion*).

---

*) GAUSS-Funktion zur Extrapolation der gemessenen W-Intensitäten:

$$I_1 = I_o \, F \, e^{-\left(\frac{(x_1 - x_o)^2}{2x_o}\right)}$$

I_1, I_o = Intensitäten

x_1, x_o = Ortskoordinanten

Der Faktor F wird aus den Meßwerten berechnet.

Tabelle 9

Eichkurvenparameter für die korrigierte und die nicht korrigierte W-Eichkurve

	Meßpunkte	Intensität der Zn-Linie	
		nicht korrigiert	korrigiert
a	1 - 3	0.5780	0.5878
b	1 - 3	0.0035	0.0024
a	1 - 8	0.5531	0.5854
b	1 - 8	0.0126	0.0030
r	1 - 8	0.999806	0.999951
g (%)	1 - 8	2.53	0.45

Die Tabelle 9 enthält Eichkurvenparameter der W-Eichkurven vor und nach der Korrektur der Zn-Intensitäten. Der Erfolg der Intensitätskorrektur läßt sich nicht nur an der Verkleinerung des Gütekoeffizienten von 2.53 % auf 0.45 % und der Vergrößerung des Korrelationskoeffizienten von 0.99981 auf 0.99995 ablesen, sondern zeigt sich vielmehr auch darin, daß die Eichkurvenparameter keine systematischen Veränderungen bei der Vergrößerung des Eichkurvenbereiches erfahren.
Die Probenlösungen wurden auch mit dem F-Zähler vermessen. Dafür sind dieselben Proben verwendet worden. Es werden die gleichen Zusammenhänge gefunden, wie sie bereits anhand der mit dem F+S-Zähler gewonnenen Auswertungsergebnisse beschrieben wurden. Ich kann mich deshalb darauf beschränken, dies durch die Auswertungsergebnisse für die Elemente Ba, Fe, Cu, W und Sr zu belegen. Sie sind in Tabelle 10 zusammengestellt. Bemerkenswert ist dabei, daß für die W-Eichkurve wesentlich bessere Auswertungsergebnisse erhalten werden, als für die nicht korrigierte W-Eichkurve des F+S-Zählers. Der Korrelationskoeffizient beträgt 0.999974 und der Gütekoeffizient 0.69 %, ohne das dazu eine Intensitätskorrektur beim Zn durchgeführt werden mußte. Offensichtlich kommt es infolge der niedrigeren Empfindlichkeit des F-Zählers und der dadurch bedingten geringeren Zählraten zu keiner nennenswerten Störung zwischen Zn- und W-Linie.

Tabelle 10

Eichkurven mit nicht angepaßtem innerem Standard
Auswertungsergebnisse für den F-Zähler

	Sr	W	Cu	Fe	Ba
a	0.3232	0.5994	2.295	2.737	4.574
s_a	0.0018	0.0018	0.012	0.012	0.087
b	-0.0031	-0.0197	0.0084	-0.042	0.222
s_b	0.0015	0.0015	0.0099	0.010	0.073
r	0.999912	0.999974	0.999923	0.999940	0.998926
g (%)	1.47	0.69	0.77	2.46	7.97
$\bar{f}$ (%)	1.13	0.44	0.62	1.36	3.64
$\bar{f}_m$ (%)	0.58	0.53	0.32	0.32	0.29

9.4.2 Eichkurven, bei denen das unterschiedliche Ausbreitungsverhalten der Lösung auf den beiden Filterseiten berücksichtigt wurde

Beim Vermessen der Milliporefilter habe ich die Filterseite, auf die ich die Eichlösung aufgetropft hatte, so in die Küvette eingespannt, daß sie der Röhrenstrahlung zugewandt war. Schon während meiner Diplomarbeit war mir aufgefallen, daß in unregelmäßiger Folge Filter auftraten, bei denen die Rückseite stärker gefärbt schien als die Seite, auf die die Lösung aufgetropft wurde. Ich hatte das einem wenig reproduzierbaren Ausbreitungsverhalten im Filter zugeschrieben. Ihm wurde zunächst keine weitere Bedeutung geschenkt, da eine Einschränkung der Analysengenauigkeit damit offensichtlich nicht verbunden war, wie die Auswertungsergebnisse bewiesen*). Anhand fabrikneuer Filter konnte nachgewiesen werden, daß sich die Substanz unabhängig von der zum Auftragen verwendeten Filterseite stets auf der Vorderseite der Filter anreichert. Sie ist durch die Stapelfolge der Filter im Vorratskästchen eindeutig festgelegt. Aufgrund dieses Ausbreitungsverhaltens ist es natürlich nicht gleichgültig, auf welche Filterseite man die Lösung auftropft. Es ist zu erwarten, daß Eichkurven, bei denen das unterschiedliche Ausbreitungs-

*) Vergleiche dazu KINSCHER, Diplomarbeit, Seite 45

verhalten berücksichtigt wird, auf Grund der geringeren Matrixeffekte eine bessere Reproduzierbarkeit besitzen. Dadurch sollten sich auch im langwelligen Untersuchungsbereich bessere Ergebnisse erzielen lassen.

9.4.2.1 Untersuchungsbedingungen

Die Auswahl der Linien und deren Wellenlängen ist der Tabelle 11 zu entnehmen. Als innerer Standard wurde Zn gewählt. Seine Konzentration betrug 0.5 g Zn/100 ml. Die Probenlösung wurde bei allen Filtern auf die Vorderseite aufgetragen. Die Proben wurden mit dem F+S-Zähler vermessen.

Tabelle 11

Untersuchungsbedingungen

EL	Linie	λ(Å)	STD	Linie	λ(Å)
Mo	K_α	0.71	Zn	K_β	1.29
Pb	L_α	1.18	Zn	K_β	1.29
Ni	K_α	1.66	Zn	K_α	1.44
Ba	L_α	2.78	Zn	K_α	1.44
Ca	K_α	3.36	Zn	K_α	1.44

9.4.2.2 Auswertung und Diskussion

Die Auswertungsergebnisse sind in der Tabelle 12 zusammengestellt. Abbildung 5 enthält die Eichkurven der Elemente Pb, Ni und Ba. Sie befindet sich auf Seite 42.

Vergleicht man die in den Tabellen 8 und 12 wiedergegebenen Ergebnisse der Ausgleichsrechnung, erkennt man, daß die Berücksichtigung des unterschiedlichen Ausbreitungsverhaltens auf Vorder- und Rückseite der Filter bei allen Eichkurven zu einer Vergrößerung der Reproduzierbarkeit führt. Liegen die Fluoreszenzlinien von Standard und Element sehr nahe beieinander (angepaßter innerer Standard!), so wird der Standard die Matrixeffekte fast vollständig kompensieren können. In diesen Fällen kann keine große Verbesserung der Reprodu-

Tabelle 12

Auswertungsergebnisse der Eichkurven mit nicht angepaßtem innerem Standard unter Berücksichtigung des Ausbreitungsverhaltens

F+S-Zähler

	Mo	Pb	Ni	Ba	Ca
a	3.871	2.692	2.0890	2.458	3.964
s_a	0.019	0.023	0.0066	0.035	0.046
b	-0.024	-0.003	-0.0192	0.120	0.205
s_b	0.016	0.019	0.0056	0.030	0.039
r	0.999929	0.999788	0.999970	0.999392	0.999583
g (%)	0.84	0.90	1.12	5.85	4.27
$\bar{f}$ (%)	0.70	0.70	0.62	2.62	1.98
$\bar{f}_m$ (%)	0.59	0.59	0.27	0.26	0.25

zierbarkeit erwartet werden. Demgemäß wird beim Ni lediglich eine geringe Vergrößerung des Korrelationskoeffizienten und eine Verkleinerung des Gütekoeffizienten von 1.3 % auf 1.1 % sowie des mittleren Fehlers von 0.85 % auf 0.62 % festgestellt. Deutlichere Verbesserungen sind im kurzwelligen Bereich zu verzeichnen. Sie schlagen sich hauptsächlich im Gütekoeffizienten und im mittleren Fehler nieder. So sinkt beim Pb der Gütekoeffizient von 3.85 % auf 0.90 % und beim Mo von 1.29 % auf 0.84 %.

Die Berücksichtigung des Ausbreitungsverhaltens schlägt sich besonders stark bei den Elementen nieder, deren Fluoreszenzlinien im langwelligen Bereich liegen. Für Ca findet man eine Vergrößerung des Korrelationskoeffizienten von 0.9929 auf 0.9996 und eine Absenkung des Gütekoeffizienten von 7.3 % auf 4.3 %. Demgegenüber werden beim Ba wesentlich geringere Verbesserungen der Eichkurvenparameter festgestellt. Die mittleren Fehler liegen bei beiden Elementen zwar unter 3 %, trotzdem ist es in diesen Fällen ratsam, einen besser geeigneten Standard auszuwählen oder die Untersuchungsbedingungen zu ändern.

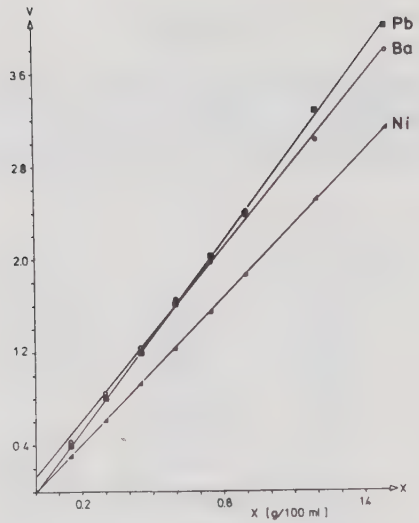

Abb. 5 : Eichkurven mit nicht angepaßtem innerem Standard (Zn) für die Elemente Pb, Ni, Ba. Die Probenlösungen werden stets auf die Filtervorderseite aufgetragen.

Bei einem Vergleich der in Tabelle 12 zusammengestellten Auswertungsergebnisse fällt auf, daß die Ausgleichsrechnung bei den Elementen Ba und Ca recht große Ordinatenabschnitte liefert. Die Fehleranalyse beweist, daß bei diesen beiden Elementen keineswegs stärker streuende Einzelwerte auftreten, womit zweifellos eine geringere Reproduzierbarkeit der Messung verbunden wäre, sondern daß systematische Abweichungen von der Eichkurve für die Fehler verantwortlich sind. So werden bei beiden Eichkurven für die experimentell bestimmten Intensitätsverhältnisse im unteren und oberen Eichkurvenbereich negative und im mittleren Eichkurvenbereich positive Abweichungen von der Geraden festgestellt. Offensichtlich ist für diese beiden Elemente der Linearitätsbereich der Eichkurven kleiner als der hier gewählte Konzentrationsbereich. Um dies zu bestätigen, wurden die Intensitätsverhältnisse der Elemente Ni, Ba und Ca mit Hilfe einer quadratischen Funktion ausgeglichen (Abbildung 6). Die Ergebnisse sind in der Tabelle 13 zusammengestellt.

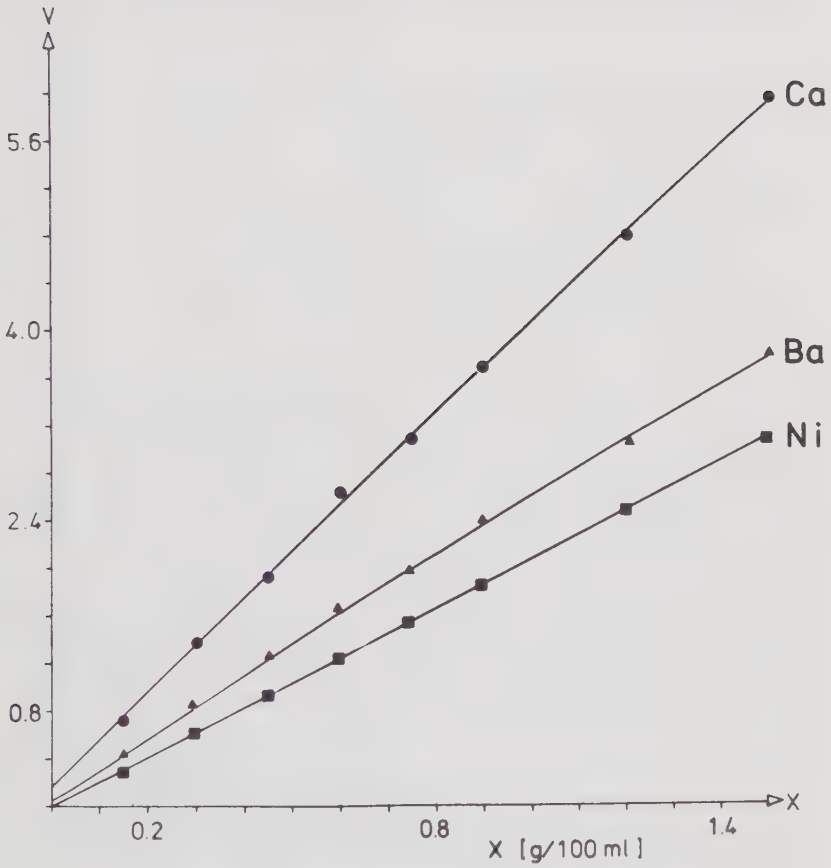

Abb. 6: Intensitätsverhältnisse der Elemente Ni, Ba und Ca dargestellt durch eine quadratische Ausgleichsfunktion

Tabelle 13

Ergebnisse des quadratischen Ausgleichs ($y = a_0 + a_1 x + a_2 x^2$)

EL	a_0	a_1	a_2	g(%)	$\bar{f}$(%)
Ni	-0.0099	2.0577	0.0191	0.56	0.38
Ba	0.0393	2.7450	-0.1735	1.89	1.50
Ca	0.1481	4.0567	-0.1175	2.57	1.87

Wie aus den Koeffizienten der quadratischen Ausgleichsfunktion zu entnehmen ist, lassen sich die Intensitätsverhältnisse beim Ni sehr gut durch eine Gerade darstellen, die durch den Ursprung geht. Das absolute Glied (a_0) und der Koeffizient des quadratischen Gliedes (a_2) sind beide sehr klein, beeinflussen den Kurvenverlauf also nicht. Der Koeffizient des linearen Gliedes (a_1) stimmt mit der Steigung beim GAUSS-Ausgleich (siehe dazu Tabelle 12) überein. Mittlerer Fehler und Gütekoeffizient sind mit 0.38 % bzw. 0.56 % sehr klein und liegen nur wenig über dem mittleren Meßfehler. Demgegenüber sind bei den Eichkurven der Elemente Ba und Ca größere Abweichungen zwischen den entsprechenden Koeffizienten des quadratischen Ausgleichs und des GAUSS-Ausgleichs festzustellen. Der quadratische Ausgleich liefert einen relativ großen Koeffizienten für das quadratische Glied. Das negative Vorzeichen bedeutet, daß mit steigender Konzentration das Intensitätsverhältnis weniger stark wächst, die Eichkurve also eine negative Abweichung von der Geraden erfährt. Der quadratische Ausgleich liefert für beide Eichkurven wesentlich kleinere Gütekoeffizienten als der lineare Ausgleich. Sie betragen für Ca 2.6 % und für Ba 1.9 %. Dadurch wird bestätigt, daß die bei diesen Elementen beobachteten Fehler nicht einer schlechten Reproduzierbarkeit der Messungen, sondern einer Überschreitung des Linearitätsbereiches zuzuschreiben sind.

10 Vergleich von Auswertungsverfahren, bei denen unterschiedliche Filterseiten vermessen wurden

Es war festgestellt worden, daß die Substanz, unabhängig von der Filterseite, auf die sie aufgetragen wird, sich stets auf der Vorderseite konzentriert. Damit stellt sich die Frage, ob beide Filterseiten gleichermaßen zur Vermessung geeignet sind, vorausgesetzt, man verwendet immer dieselbe Filterseite. Desweiteren kann es von Vorteil sein, ein von GREEN/LAW/CAMPBELL (6) bei der Auswertung von Ionenaustauscherpapieren praktiziertes Verfahren zu benutzen, das die aus Messungen an Vorder- und Rückseite bestimmten mittleren Impulsraten zur Auswertung heranzieht. In diesem Kapitel wird untersucht, ob einem dieser Verfahren besondere Vorteile zukommt.

10.1 Untersuchungsbedingungen

Der Eichkurvenbereich erstreckt sich bis zu einer maximalen Konzentration von 1.5 g/100 ml. Die Aufgliederung der Eichpunkte entspricht der auf Seite 28 angegeben. Tabelle 11 (siehe Seite 40) unterrichtet über die ausgewählten Meßlinien und deren Wellenlänge. Als innerer Standard wurde Zn verwendet. Seine Konzentration betrug 0.5 g/100 ml. Bei allen Proben wurden Vorder- und Rückseite unter Verwendung des F+S-Zählers vermessen.

10.2 Auswertung und Diskussion

Die Auswertung der Intensitätsverhältnisse ist nach drei verschiedenen Verfahren vorgenommen worden:

1. VS: Auswertung der Intensitätsverhältnisse der Vorderseiten
2. RS: Auswertung der Intensitätsverhältnisse der Rückseiten
3. VS+RS: Kombinierte Auswertung der Intensitätsverhältnisse von Vorder- und Rückseiten.

Alle drei Verfahren führen - mit kleinen Nuancen - zu den gleichen Ergebnissen, wie die in der Tabelle 14 enthaltenen Ergebnisse der Ausgleichsrechnung zeigen. Das Auswertungsverfahren "VS+RS" liefert Parameter, die zwischen denjenigen liegen die nach den Verfahren "VS" und "RS" ermittelt werden.

Tabelle 14

Auswertung der Intensitätsverhältnisse
nach verschiedenen Verfahren

	a	s_a	b	s_b	r	g(%)	$\bar{f}$(%)	$\bar{f}_m$(%)
VS:								
Mo	3.871	0.019	-0.024	0.016	0.999929	0.84	0.70	0.59
Pb	2.692	0.023	-0.003	0.019	0.999788	0.90	0.70	0.59
Ni	2.0890	0.0066	-0.0192	0.0056	0.999970	1.12	0.62	0.27
Ba	2.458	0.035	0.120	0.030	0.999392	5.85	2.62	0.26
Ca	3.864	0.046	0.205	0.039	0.999583	4.27	1.98	0.25
RS:								
Mo	3.814	0.015	-0.019	0.012	0.999957	0.67	0.60	0.58
Pb	2.761	0.022	-0.011	0.018	0.999816	1.21	1.02	0.60
Ni	2.0563	0.0044	-0.0211	0.0037	0.999986	0.98	0.51	0.27
Ba	2.0121	0.0073	0.0159	0.0062	0.999960	0.91	0.64	0.27
Ca	2.53	0.14	0.26	0.12	0.991179	18.83	7.58	0.26
VS+RS:								
Mo	3.8429	0.0087	-0.0217	0.0074	0.999964	0.73	0.52	0.58
Pb	2.727	0.023	-0.007	0.019	0.999516	1.46	1.01	0.59
Ni	2.0727	0.0041	-0.2010	0.0035	0.999972	1.07	0.61	0.27
Ba	2.236	0.016	0.070	0.013	0.999649	3.68	2.00	0.26
Ca	3.198	0.052	0.233	0.044	0.998171	9.43	3.99	0.26

Das Verfahren ist jedoch wesentlich umständlicher und zeitraubender als die beiden anderen.

Die Auswertungsverfahren "VS" und "RS" zeigen für die Elemente Mo, Pb und Ni keine großen Unterschiede bezüglich der Ausgleichsergebnisse. Die Auswertung der Rückseiten der Filter liefert Korrelationskoeffizienten, die im Bereich von 0.999816 und 0.999986 liegen, und Gütekoeffizienten von 0.67 % bis 1.21 %. Die entsprechenden Koeffizienten betragen für die Auswertung der Vorderseiten 0.999788 bis 0.999970 bzw. 0.84 % bis 1.12 %. Bei den Eichkurven der Elemente Ba und Ca führen beide Aus-

gleichsverfahren zu unterschiedlichen Befunden. Während bei der Ba-Eichkurve die Auswertung der Filterrückseite eine wesentlich bessere Eichkurve liefert, werden beim Ca für die Auswertung der Vorderseiten die besseren Parameter berechnet. Da bei beiden Elementen der Linearitätsbereich kleiner als der hier gewählte Konzentrationsbereich ist, bedürfen diese Aussagen aber einer genaueren Prüfung. Deshalb wurden die Intensitätsverhältnisse dieser Eichkurven mit Hilfe einer quadratischen Ausgleichsfunktion ausgeglichen. Die Ergebnisse sind in der Tabelle 15 zusammengestellt.

Tabelle 15

Ergebnisse des quadratischen Ausgleichs ($y = a_o + a_1 x + a_2 x^2$)

EL		a_o	a_1	a_2	g(%)	$\bar{f}$(%)
Ba	VS	0.0393	2.7450	-0.1735	1.89	1.50
Ba	RS	0.0000	2.0662	-0.0329	0.65	0.48
Ca	VS	0.1481	4.0567	-0.1175	2.57	1.87
Ca	RS	-0.1281	3.8536	-0.8048	2.92	2.26

Die anhand des GAUSS-Ausgleichs gemachten Aussagen werden durch den quadratischen Ausgleich bestätigt. Die Auswertung der Vorderseiten liefert einen Gütekoeffizienten von 1.89 % für Ba und 2.57 % für Ca. Bei Auswertung der Rückseiten beträgt er für Ba 0.65 % und für Ca 2.92 %. Beide Verfahren sind also gleichermaßen für die Auswertung geeignet. Insbesondere beim Ausgleich der Intensitätsverhältnisse der Rückseiten für Ca wird deutlich, daß die quadratische Funktion eine viel bessere Beschreibung des Kurvenverlaufs gestattet. Dadurch gelingt es, den Gütekoeffizienten der Eichkurve von 18.8 % (GAUSS-Ausgleich) auf 2.92 % zu verkleinern.

Die durch das Milliporefilter hervorgerufene Absorption ist um so größer, je langwelliger die Fluoreszenzlinie des Elements liegt. Somit wird die Intensität bei der Auswertung der Filterrückseiten wesentlich stärker geschwächt als bei der Auswertung der Vorderseiten. Dies drückt sich natürlich

auch in den Steigungwerten aus. So beträgt der Quotient aus den nach dem GAUSS-Ausgleich berechneten Steigungswerten von Rückseiten- und Vorderseitenauswertung beim Ba 0.82 und beim Ca 0.66. Dieser Intensitätsverlust ist bei der Vermessung langwelliger Fluoreszenzlinien ein schwerwiegender Nachteil.

11 Untersuchung von Matrixeffekten bei der Milliporefilter-Technik

Schon mehrfach wurden Matrixeffekte für den nicht linearen Verlauf von Eichkurven und für große Gütekoeffizienten verantwortlich gemacht. Diese Matrixeffekte werden nicht nur durch das Milliporefilter selbst, sondern auch durch die in der Probenlösung enthaltenen Elemente hervorgerufen. Zur Abschätzung der Größe dieser Interelementeffekte wurden Lösungen hergestellt, die ein konstantes Konzentrationsverhältnis von betrachtetem Element - im folgenden als "Eichkurvenelement" bezeichnet - und innerem Standard besaßen. Ihnen sind steigende Mengen des Matrixelements Cd zugesetzt worden. Cd wurde deshalb ausgewählt, weil es als mittelschweres Element hinreichend große Massenschwächungskoeffizienten besitzt, um deutliche Absorptionseffekte zu gewährleisten. Desweiteren wird die Interpretation der Ergebnisse dadurch erleichtert, daß Cd in dem hier relevanten Wellenlängenbereich keine Absorptionskanten hat.

Werden durch das Störelement Cd keine zusätzlichen Matrixeffekte hervorgerufen, dann ist das Intensitätsverhältnis von "Eichkurvenelement" zu innerem Standard unabhängig von der Cd-Konzentration, bleibt also konstant. Übt aber das Cd einen Einfluß auf die gemessenen Intensitätsverhältnisse aus, so sind diese nicht mehr konstant sondern von der Cd-Konzentration abhängig.

11.1 Untersuchungsbedingungen

Die Untersuchung erstreckt sich auf die "Eichkurvenelemente" Sr, Co und Ba. Als innerer Standard dient Ni, als Matrixelement Cd. Für jedes "Eichkurvenelement" wurden 5 Probenlösungen hergestellt, die folgende Zusammensetzung besaßen:

Konzentration des inneren Standards (Ni): 0.30 g/100 ml
Konzentration des "Eichkurvenelements"
(Sr,Co oder Ba) : 0.15 g/100 ml
Konzentration des Matrixelements (Cd) :

Probe	1	2	3	4	5
Konzentration (g/100 ml)	0.0	0.3	0.6	0.9	1.2

Bei allen Proben wurden Vorder- und Rückseite mit dem F+S-Zähler vermessen. Folgende Linien wurden ausgewählt:

EL	Linie	λ(Å)
Cd	K_α	0.54
Sr	K_α	0.88
Ni	K_α	1.66
Co	K_α	1.79
Ba	L_α	2.78

11.2 Auswertung und Diskussion

Die Auswertung der Meßergebnisse erfolgte in ungewöhnlicher Weise. Obwohl bei allen Probenlösungen ein konstantes Konzentrationsverhältnis von "Eichkurvenelement" zu innerem Standard vorliegt, wurde eine Ausgleichsrechnung durchgeführt, hier jedoch in Abhängigkeit von der Cd-Konzentration. Die auf diese Art berechneten Ausgleichsparameter sind in Tabelle 16 aufgeführt.

Tabelle 16

Ausgleich der gemessenen Intensitätsverhältnisse als Funktion der Konzentration des Matrixelements Cd

	a	s_a	b	s_b	r	|t|
VS:						
Sr	0.0050	0.0008	0.2835	0.0006	0.9661	6.48
Co	-0.0027	0.0011	0.4609	0.0008	-0.8151	2.44
Ba	-0.0520	0.0094	0.6955	0.0069	-0.9542	5.52
RS:						
Sr	0.0041	0.0018	0.2971	0.0013	0.7927	2.25
Co	-0.0035	0.0027	0.4538	0.0020	-0.5972	1.29
Ba	-0.056	0.012	0.5663	0.0086	-0.9405	4.79

t (68,3) = 1.62 t (95,3) = 3.18*)

*) Für t = 3.18 ist ein funktionaler Zusammenhang mit 95 %iger Wahrscheinlichkeit nachgewiesen. Dabei gibt "3" die Anzahl der Freiheitsgrade an (siehe auch Abkürzungsverzeichnis, Seite 195).

Aus dem Korrelationskoeffizienten r kann auf einen Matrixeffekt des Störelements Cd auf das Intensitätsverhältnis von "Eichkurvenelement" zu innerem Standard geschlossen werden. Der Matrixeffekt ist mit einer Wahrscheinlichkeit P als gesichert anzusehen, wenn bei n Freiheitsgraden der berechnete t-Wert ($t = r\cdot\sqrt{n}\,/\sqrt{1-r^2}$) größer als der Tabellen zu entnehmende statistische t(P,n)-Wert ist.

Wenn durch das Störelement Cd keine zusätzlichen Matrixeffekte auftreten, sollte ein Korrelationskoeffizient Null erhalten werden. Dies ist jedoch, wie die Tabelle 16 zeigt, nicht der Fall. Aus dem statistischen Datenmaterial folgt, daß für Ba zwischen den Intensitätsverhältnissen und der Konzentration des Matrixelements Cd mit 95 %iger Sicherheit ein funktionaler Zusammenhang besteht. Die t-Werte sind für diese Elemente sowohl für Vorder- als auch für Rückseite größer als 3.2. Für Sr gilt diese Korrelation für die Vorderseite mit 95 %iger und für die Rückseite mit 68 %iger Wahrscheinlichkeit. Dagegen kann für Co ein funktionaler Zusammenhang zwischen Intensitätsverhältnis und Konzentration des Matrixelements Cd nur für die Vorderseite und nur mit 68 %iger Wahrscheinlichkeit nachgewiesen werden. Daß sich aber auch beim Co die Intensitätsverhältnisse systematisch verändern, zeigt Tabelle 17. Sie enthält die Intensitätsverhältnisse

Tabelle 17

Intensitätsverhältnisse der Filtervorderseiten

	Strontium		Kobalt		Barium	
	V	$\bar{V}$	V	$\bar{V}$	V	$\bar{V}$
1 A	0.2836	0.2841	0.4603	0.4610	0.6973	0.6998
B	0.2846		0.4617		0.7024	
2 A	0.2799	0.2841	0.4603	0.4590	0.6823	0.6784
B	0.2884		0.4576		0.6744	
3 A	0.2873	0.2866	0.4614	0.4602	0.6570	0.6530
B	0.2859		0.4590		0.6491	
4 A	0.2876	0.2875	0.4599	0.4592	0.6564	0.6582
B	0.2873		0.4585		0.6600	
5 A	0.2899	0.2900	0.4570	0.4569	0.6356	0.6320
B	0.2900		0.4568		0.6283	

der Einzelwerte V und der Mittelwerte $\overline{V}$ für die hier untersuchten Elemente. Die Aufschlüsselung in Einzel- und Mittelwerte wurde vorgenommen, um die Reproduzierbarkeit der Milliporefilter-Technik zu demonstrieren und die Zuverlässigkeit des Datenmaterials unter Beweis zu stellen. Zum anderen ist der Tabelle zu entnehmen, daß die Streuung der Einzelwerte beim Sr und beim Co etwas kleiner als beim Ba ist. Die Ursache liegt darin, daß die Größe der Matrixeffekte nicht nur von der Zusammensetzung der Lösung bestimmt wird; sie hängt auch von der Größe des Substanzfleckes und der Substanzverteilung im Filter ab. Aus der geringen Streuung der Einzelwerte kann gefolgert werden, daß das Ausbreitungsverhalten bei der Milliporefilter-Technik in hohem Maße reproduzierbar ist.

Die Absorption durch das Matrixelement Cd nimmt für die hier zu betrachtenden Elemente - die "Eichkurvenelemente" Sr, Co, Ba sowie Ni als innerem Standard - mit steigender Wellenlänge der gemessenen Linie zu. Sie ist somit für Sr kleiner als für den inneren Standard. Folglich müßte mit Zunahme der Cd-Konzentration eine Vergrößerung der Intensitätsverhältnisse beim Sr festzustellen sein. Bei den "Eichkurvenelementen" Co und Ba ist es umgekehrt; hier wird die Intensität des "Eichkurvenelements" stärker geschwächt als die des inneren Standards. Daher ist bei Co und Ba eine von der Konzentration des Matrixelements Cd abhängige Verkleinerung der Intensitätsverhältnisse zu erwarten. Aufgrund der großen Wellenlänge der Fluoreszenzlinie sollte sich der Absorptionseffekt beim Ba besonders stark auswirken.

Die Voraussagen werden durch die Meßwerte (siehe dazu Tabelle 16 und 17) außerordentlich gut erfüllt. Unabhängig von der zur Auswertung benutzten Filterseite wird für Sr stets eine positive Steigung und ein positiver Korrelationskoeffizient und für Co und Ba eine negative Steigung und ein negativer Korrelationskoeffizient erhalten. Dabei liefert die Auswertung der Rückseiten durchweg dem Betrage nach etwas kleinere Korrelationskoeffizienten.

Um den Einfluß des Matrixelements Cd auch quantitativ beschreiben zu können, habe ich die Quotienten aus Steigung und Ordinatenabschnitt gebildet und in Tabelle 18 zusammengestellt.

Tabelle 18

Quotienten aus Steigung und Ordinatenabschnitt

EL	q (VS)	q (RS)
Sr	+ 1.76	+ 1.38
Co	- 0.59	- 0.77
Ba	- 7.48	- 9.91

Der Quotient q*) beschreibt die Änderung der Intensitätsverhältnisse bei Vergrößerung der Konzentration des Matrixelements und kann als relativer Fehler bei einer Konzentration von 1 g Cd in 100 ml Probenlösung interpretiert werden. Der innere Standard ist dem "Eichkurvenelement" Co am besten angepaßt. Deshalb wird von ihm der vom Cd ausgehende Matrixeffekt nahezu vollständig eliminiert, so daß sich das Intensitätsverhältnis nur wenig mit der Cd-Konzentration ändert. Selbst bei Gegenwart von 1 g Cd in der Probenlösung beträgt die Absenkung der Intensitätsverhältnisse weniger als 1 %. Auch beim Sr wird nur eine geringe Abhängigkeit der Intensitätsverhältnisse von der Cd-Konzentration festgestellt. Ihre Überhöhung ist kleiner als 1.8 %, wenn die Cd-Konzentration 1 g/100 ml nicht übersteigt. Demgegenüber können Absorptionseffekte im langwelligen Untersuchungsbereich zu großen systematischen Fehlern führen. Bei den hier untersuchten Probenlösungen führt die Anwesenheit von 1 g Cd/100 ml zu einer Verkleinerung der Intensitätsverhältnisse beim Ba um 7 - 10 %. Die Ergebnisse unterscheiden sich dabei für die Auswertung der Vorder- und Rückseiten nur wenig. Offensichtlich bestehen zwischen den etwas kleineren Korrelationskoeffizienten, die für Auswertung der Rückseiten erhalten werden, und der Größe der durch die Matrixeffekte hervorgerufenen Veränderungen der Intensitätsverhältnisse kein unmittelbarer

*) Der relative prozentuale Fehler kann als Funktion der Konzentration des Matrixelements durch die Beziehung

$q = \frac{a}{b} \times 100$ ausgedrückt werden.

Zusammenhang.

Wie die Untersuchung gezeigt hat, hängt es entscheidend von der Wahl des inneren Standards ab, wie stark Matrixelemente das Intensitätsverhältnis beeinflussen. Dies ist insbesondere auch dann zu beachten, wenn das zu bestimmende Element nach einem Schmelzaufschluß direkt vermessen werden soll. Um in diesem Fall Matrixeffekte möglichst klein zu halten, sollte man grundsätzlich Aufschlußmittel verwenden, die keine schweren Elemente enthalten. In der Tabelle 19 werden die Massenschwächungskoeffizienten von Cd, K_2CO_3 und Na_2CO_3 verglichen.

Tabelle 19

Massenschwächungskoeffizienten (cm^2/g) von Cd, K_2CO_3 und Na_2CO_3

λ(Å)	Cd	K_2CO_3	Na_2CO_3
0.75	32.0	11.0	2.4
1.75	319.0	120.7	27.2
2.75	908.0	401.4	101.4

Ihr ist zu entnehmen, daß die von 1 g Cd ausgehende Absorptionswirkung mit derjenigen von 10 g Na_2CO_3 bzw. der von 2 - 3 g K_2CO_3 vergleichbar ist. Bei Schmelzaufschlüssen ist also dem Na_2CO_3 gegenüber dem K_2CO_3 unbedingt der Vorzug zu geben.

12 Mischlösungen

12.1 Einführung

Im vorigen Abschnitt wurde der Matrixeffekt untersucht, den ein in seiner Konzentration variables Störelement auf das Intensitätsverhältnis von Eichkurvenelement zu innerem Standard verursacht. Dazu wurden Lösungen hergestellt, die konstante Konzentrationen an Eichkurvenelement und innerem Standard besaßen, und ihnen steigende Mengen eines Störelements zugesetzt. Um Matrixeffekte in wesentlich komplexeren Systemen - wie sie gewöhnlich bei Analysen vorliegen - unter definierten Bedingungen studieren zu können, wurden sogenannte Mischlösungen hergestellt. Jede Mischlösung setzt sich entsprechend der Anzahl der bei ihr untersuchten Elemente aus 3 bis 4 Untersuchungsreihen zusammen, die aus jeweils 6 Probenlösungen bestehen. Bei jeder Untersuchungsreihe wird die Konzentration eines Elements (Eichkurvenelement) stetig vergrößert, während die der anderen Elemente (Matrixelemente) konstant bleibt. Beispielsweise erstreckt sich die Mischlösung I auf die Elemente Cd, Mo und Cu. Sie gliedert sich daher in drei Teile auf, die mit "A", "B" und "C" gekennzeichnet werden. Vereinbarungsgemäß enthält die mit "A" bezeichnete Mischlösung das Element als Eichkurvenelement, das von allen betrachteten Elementen die kurzwelligste Meßlinie aufweist. Im Falle der Mischlösung I ist das also das Cd. In alphabetischer Folge (A,B,C..) nimmt die Wellenlänge der Fluoreszenzlinie des Eichkurvenelements zu. Die nachstehende Übersicht enthält das gesamte System der Mischlösungen. Für die Zusammenstellung der Elemente war die Lage ihrer Fluoreszenzlinien ausschlaggebend:

Mischlösung I

Elemente : Cd, Mo, Cu
innerer Standard: Zn (K_β-Linie)

Mischlösung I A

Eichkurvenelement: Cd
Matrixelemente : Mo, Cu

Mischlösung I B

Eichkurvenelement: Mo
Matrixelemente : Cd, Cu

Mischlösung I C

Eichkurvenelement: Cu
Matrixelemente : Cd, Mo

Mischlösung II

Elemente : Sr, Ni, Co, V
innerer Standard: Zn (K_β-Linie)

Mischlösung II A

Eichkurvenelement: Sr
Matrixelemente : Ni, Co, V

Mischlösung II B

Eichkurvenelement: Ni
Matrixelemente : Sr, Co, V

Mischlösung II C

Eichkurvenelement: Co
Matrixelemente : Sr, Ni, V

Mischlösung II D

Eichkurvenelement: V
Matrixelemente : Sr, Ni, Co

Mischlösung III

Elemente : Fe, Ba, Ca
innerer Standard: Cs ($L_{\alpha 1}$-Linie)

Mischlösung III A

Eichkurvenelement: Fe
Matrixelemente : Ba, Ca

Mischlösung III B

Eichkurvenelement: Ba
Matrixelemente : Fe, Ca

Mischlösung III C

Eichkurvenelement: Ca
Matrixelemente : Fe, Ba

Die Kenntnis der in solchen Mischlösungen auftretenden Matrixeffekte ist wichtig, um günstige Untersuchungsbedingungen für die Durchführung von Analysen, die im nächsten Kapitel behandelt wird, auswählen zu können. Aufgrund der in den Mischlösungen vorliegenden Konzentrationsverhältnisse gehen die stärksten Matrixeffekte im allgemeinen vom Eichkurvenelement selbst aus. In Analogie zum vorigen Kapitel werden deshalb auch hier die Intensitätsverhältnisse der Matrixelemente mit der Konzentration des jeweiligen Eichkurvenelements korreliert, um aus dem statistischen Datenmaterial den Matrixeffekt des Eichkurvenelements nachzuweisen und seine Größe

abzuschätzen. Die Matrixeffekte lassen sich recht gut mit Hilfe der Massenschwächungskoeffizienten der betrachteten Elemente erklären. Man kann desweiteren die Ausgleichsparameter der Eichkurvenelemente dazu benutzen, um aus den Intensitätsverhältnissen der Matrixelemente deren Probengehalt zu berechnen. Die Abweichungen gegenüber dem tatsächlichen Probengehalt beruhen auf Matrixeffekten, die ihren Einfluß sowohl auf die Intensitätsverhältnisse der Matrixelemente als auch auf die der Eichkurvenelemente ausüben. Man erhält dadurch einen guten Überblick über die Größe, die systematische Fehler annehmen können.

12.2 Arbeitsweise

Jede Untersuchungsreihe besteht aus 6 Probenlösungen. Die Konzentration des Eichkurvenelements wird dabei systematisch vergrößert. Im einzelnen kamen den Probenlösungen folgende Gehalte zu:

Probenlösung	1	2	3	4	5	6
Konzentration des Eichkurvenelements (g/100 ml):	0.30	0.45	0.60	0.75	0.90	1.20

Die Lösungen enthielten ferner den inneren Standard und konstante Mengen an Matrixelementen. Die Konzentration der Matrixelemente wird in Tabellenform bei der zu diskutierenden Mischlösung angegeben.

12.3 Mischlösung I

Die Mischlösung I enthält Elemente, deren Linien vornehmlich im kurzwelligen Untersuchungsbereich liegen, wie die in der Tabelle 20 zusammengestellten Wellenlängen der Fluoreszenzlinien zeigen.

Um auch im kurzwelligen Bereich deutliche Matrixeffekte zu gewährleisten, ist es günstiger, nicht die Zink-K_α-Linie sondern die K_β-Linie zu vermessen, da sie nur wenig kurzwelliger als die K-Absorptionskante des Cu liegt. Zur Intensitätsmessung wurde der F+S-Zähler verwendet. Alle Probenlösungen enthielten Zn als inneren Standard (0.5 g/100 ml) und waren stark

Tabelle 20

Auswahl der Linien

EL	Linie	λ(Å)
Cd	K_α	0.54
Mo	K_α	0.71
Zn	K_β	1.30
Cu	K_α	1.54

ammoniakalisch. Über die Konzentration der Matrixelemente gibt Tabelle 21 Auskunft.

Tabelle 21

Konzentration der Matrixelemente in Mischlösung I

Misch-	Eichkurven-	Matrixelemente und deren Konz. (g/100 ml)			
lösung	element	EL 1	Konz.	EL 2	Konz.
I A	Cd	Cu	0.15	Mo	0.30
I B	Mo	Cu	0.15	Cd	0.30
I C	Cu	Mo	0.15	Cd	0.30

12.3.1 Auswertung und Diskussion

Der besseren Übersichtlichkeit wegen werden - wie bei allen Mischlösungen - zunächst die Ergebnisse der Ausgleichsrechnung für Eichkurven- und Matrixelemente getrennt diskutiert. Die zu beobachtenden Matrixeffekte lassen sich mit Hilfe von Massenschwächungskoeffizienten erklären. Sie sind in der Abbildung 7 für die in diesem Zusammenhang relevanten Elemente dargestellt. Die Abbildung enthält darüber hinaus auch die Massenschwächungskoeffizienten des Elements Cl. Es ist das Anion mit dem größtem Massenschwächungskoeffizient und gelangt durch das verwendete Cu-Salz ($CuCl_2\ 2H_2O$) in die Probenlösungen.

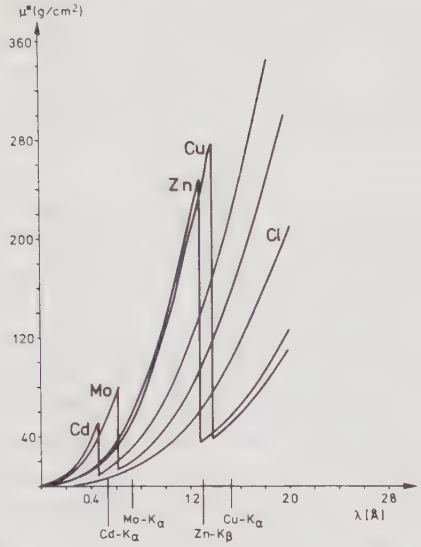

Abb. 7: Massenschwächungskoeffizienten der Elemente Cd, Mo, Zn, Cu und Cl als Funktion der Wellenlänge.

12.3.1.1 Eichkurvenelemente der Mischlösung I

In der Tabelle 22 sind die Parameter zusammengestellt, die durch Ausgleich der Intensitätsverhältnisse der Eichkurvenelemente erhalten werden. Die hohe Reproduzierbarkeit der Eichkurven kommt in den kleinen Gütekoeffizienten (zwischen

Tabelle 22

Ausgleichsparameter der Eichkurvenelemente

	a	s_a	b	s_b	r	g(%)
Cd	1.4154	0.00096	-0.0263	0.0073	0.999909	0.81
Mo	3.863	0.018	-0.019	0.014	0.999955	0.53
Cu	11.963	0.059	-0.114	0.045	0.999951	0.59

0.5 und 0.8 %) und den großen Korrelationskoeffizienten (zwischen 0.999909 und 0.999955) zum Ausdruck. Auffällig ist, daß die Ausgleichsrechnung bei allen Eichkurven einen negativen Ordinatenabschnitt liefert. Er ist seinem Betrage nach bei Cd und Cu mehr als zweimal so groß wie seine Standardabweichung (s_a), so daß matrixbedingte Einflüsse hierfür geltend gemacht werden müssen. Ein signifikanter negativer Ordinatenabschnitt weist auf eine systematische Überhöhung der Intensitätsverhältnisse hin. Sie ist auch für alle drei Eichkurvenelemente zu erwarten. Wie aus dem Verlauf der Massenschwächungskoeffizienten zu erkennen ist (siehe dazu Abb. 7), werden die Fluoreszenzlinien der drei Eichkurvenelemente nur wenig geschwächt. Demgegenüber unterliegt die Zn-Linie (innerer Standard) stets einer wesentlich stärkeren Schwächung, die maßgeblich von dem Eichkurvenelement selbst herrührt. Der stärkste Absorptionseffekt geht dabei zweifellos vom Cu, der schwächste vom Mo aus. Dadurch kommt es bei allen Eichkurven mit zunehmender Konzentration des Eichkurvenelements zu einer Überhöhung der Intensitätsverhältnisse. Sie gibt sich in einer systematischen Vergrößerung der Steigungswerte und einer Absenkung der Ordinatenabschnitte zu erkennen, wenn man den Ausgleichsbereich kontinuierlich vergrößert. Dies wird auch tatsächlich beobachtet, wie die in der Tabelle 23 zusammengestellten Steigungen und Ordinatenabschnitte zeigen, die für die verschiedenen Ausgleichsbereiche erhalten werden.

Tabelle 23

Eichkurvenparameter für die Mischlösung I in Abhängigkeit vom Ausgleichsbereich

GAUSS-Ausgleich

EK-EL	a(1-3)	a(1-4)	a(1-6)	b(1-3)	b(1-4)	b(1-6)
Cd	1.370	1.392	1.415	-0.0063	-0.0151	-0.0263
Mo	3.924	3.916	3.863	-0.0479	-0.0446	-0.0186
Cu	11.734	11.752	11.963	-0.0030	-0.0105	-0.1139

KNECHT/STORK-Ausgleich

EK-EL	a(1-3)	a(1-4)	a(1-6)	b(1-3)	b(1-4)	b(1-6)
Cd	1.386	1.394	1.408	-0.0132	-0.0159	-0.0214
Mo	3.900	3.904	3.880	-0.0373	-0.0390	-0.0297
Cu	11.762	11.763	11.883	-0.0155	-0.0156	-0.0620

Die in Klammern gesetzten Zahlen kennzeichnen die Proben, die bei der Ausgleichsrechnung berücksichtigt wurden. Während sich die Ausgleichsparameter der Mo-Eichkurve bei Vergrößerung des Ausgleichsbereiches nur wenig ändern, findet man bei den Eichkurven von Cd und Cu die erwartete Vergrößerung der Steigung und die Absenkung des Ordinatenabschnittes. Interessanterweise zeigen die Parameter des KNECHT/STORK-Ausgleiches einen viel kleineren Gang als die des GAUSS-Ausgleichs. Offensichtlich führt eine auf der Grundlage relativer Fehler basierende Regressionsrechnung dazu, daß bei den Eichkurven die mit der Konzentration zunehmenden Matrixeffekte sich weniger stark in den Ausgleichsparametern niederschlagen.

12.3.1.2 Matrixelemente der Mischlösung I A

Die Mischlösung I A enthält Cd als Eichkurvenelement und Mo und Cu als Matrixelemente. Letztere sind in einer Konzentration von 0.3 g bzw. 0.15 g/100 ml in den Probenlösungen enthalten (vergl. dazu Tabelle 21). Wie bereits gesagt, werden die Parameter durch Ausgleich der Intensitätsverhältnisse der Matrixelemente gegen die Konzentration des Eichkurvenelements berechnet. Es ist dadurch möglich, systematische Veränderungen der Intensitätsverhältnisse aufzuzeigen, die auf einem Matrixeffekt des Eichkurvenelements beruhen. Die Tabelle 24 enthält u.a. den aus Steigung und Ordinatenabschnitt gebildeten Quotienten q*). Er dient zur Beschreibung der Größe von Matrixeffekten. Der t-Wert hingegen - bisweilen auch als "Abweichung des Korrelationskoeffizienten von Null" bezeichnet - gibt an, mit welcher statistischen Sicherheit ein funktionaler Zusammenhang zwischen den hier betrachteten

*) q = 100 a/b

Größen (Intensitätsverhältnisse der Matrixelemente und Konzentration des Eichkurvenelements) nachgewiesen werden kann.

Tabelle 24

Ausgleichsparameter der Matrixelemente

EL	a	s_a	b	s_b	r	t*)	q
Mo	0.032	0.013	1.1277	0.0095	0.7836	2.52	0.44
Cu	-0.008	0.011	1.7606	0.0086	-0.3269	-0.69	-0.10

Die Ausgleichsrechnung liefert für Mo eine positive und für Cu eine kleine, negative Steigung. Die q-Werte sind für beide Elemente sehr klein. Sie betragen für Mo 0.44 und für Cu -0.10 und zeigen, daß die Intensitätsverhältnisse des Mo stärker von der Konzentration des Eichkurvenelements (Cd) abhängen als die des Cu. Drastische Effekte dürfen allerdings bei der Mischlösung I A auch nicht erwartet werden, wie aus dem Verlauf der Massenschwächungskoeffizienten und der Lage der Fluoreszenzlinien zu erkennen ist (siehe dazu Abb. 7). Das Eichkurvenelement Cd schwächt die Fluoreszenzstrahlung der Elemente in der Reihenfolge Mo>Zn>Cu. Folglich sollten sich die Intensitätsverhältnisse des Mo mit steigender Konzentration des Eichkurvenelements systematisch vergrößern und die des Cu verkleinern. Obwohl für Cu nur eine schwache Korrelation zwischen den Intensitätsverhältnissen und der Konzentration des Eichkurvenelements festgestellt wird (t=-0.69), erfolgt die beobachtete Veränderung (Verkleinerung des Intensitätsverhältnisses) in der geforderten Richtung. Aus der Lage der Fluoreszenzlinien hinsichtlich der des inneren Standards darf man weiter folgern, daß die Intensitätsverhältnisse des Mo in stärkerem Umfang von der Cd-Konzentration abhängen sollten als die des Cu. Auch diese Voraussage stimmt exakt mit dem experimentellen Befund überein, wie anhand der q-Werte gezeigt wurde.

*) Für einen t-Wert von 1.42 lassen sich die Matrixeffekte mit einer statistischen Sicherheit von 68 % und für einen solchen von 2.78 mit 95 %iger Sicherheit nachweisen.

12.3.1.3 Matrixelemente der Mischlösung I B

Bei der Mischlösung I B fungiert als Eichkurvenelement Mo. Matrixelemente sind Cd und Cu. Ihre Konzentrationen können der Tabelle 21 entnommen werden. Wie aus der Abbildung 7 zu ersehen ist, absorbiert das Mo die Fluoreszenzstrahlung des Cd in geringerem Umfang als die der langwelliger liegenden Fluoreszenzlinien von Zn oder gar von Cu. Demzufolge werden sich die Intensitätsverhältnisse des Cd mit steigender Mo-Konzentration vergrößern, die des Cu aber verkleinern. Diese Aussagen werden durch die in der Tabelle 25 zusammengestellten Ausgleichsparameter bestätigt. So wird für Cu eine negative und für Cd eine positive Steigung erhalten. Auch bei dieser Mischlösung ist für Cu nur eine schwache Korrelation

Tabelle 25

Ausgleichsparameter der Matrixelemente

El	a	s_a	b	s_b	r	t	q
Cd	0.0107	0.0041	0.3994	0.0032	0.7903	2.58	2.68
Cu	-0.023	0.020	1.773	0.015	-0.4989	-1.15	-1.31

zwischen den betrachteten Größen (Intensitätsverhältnisse des Matrixelements und Konzentrationen des Eichkurvenelements) feststellbar, wie der t-Wert von -1.15 zeigt. Aus der Lage der Fluoreszenzlinien relativ zu der des inneren Standards darf man schließen, daß die Intensitätsverhältnisse des Cd eine stärkere Veränderung erfahren als die des Cu, wenn die Konzentration des Eichkurvenelements erhöht wird. Auch diese Voraussage ist richtig. Der q-Wert für Cd (2.68) ist etwa doppelt so groß wie der für Cu (-1.31), wobei das Vorzeichen lediglich die Richtung der Veränderung der Intensitätsverhältnisse angibt.

12.3.1.4 Matrixelemente der Mischlösung I C

Das Eichkurvenelement (Cu) schwächt die Fluoreszenzstrahlung

der Matrixelemente Cd und Mo nur in geringem Umfang (siehe Abb. 7). Dagegen hängt die Intensität der Zn-Linie empfindlich von der Cu-Konzentration ab, da die K-Absorptionskante des Cu nur wenig langwelliger als die hier ausgewertete Zn-K_β-Linie liegt. Damit müssen beide Matrixelemente mit steigender Cu-Konzentration eine Überhöhung des Intensitätsverhältnisse erfahren. Sie sollte beim Cd größer als beim Mo sein, wie der Lage der Fluoreszenzlinien zu entnehmen ist. Die Tabelle

Tabelle 26

Ausgleichsparameter der Matrixelemente

EL	a	s_a	b	s_b	r	t	q
Cd	0.0240	0.0083	0.4017	0.0063	0.8220	2.89	5.97
Mo	0.0124	0.0079	0.5780	0.0060	0.6139	1.56	2.15

26 zeigt, daß für beide Matrixelemente auch eine positive Steigung beobachtet wird, wobei der aus Steigung und Ordinatenabschnitt berechnete q-Wert für Cd (5.97) fast dreimal so groß ist wie für Mo (2.15). Aus den t-Werten folgt, daß der Matrixeffekt des Eichkurvenelements (Cu) beim Cd mit 95 %iger und beim Mo mit 68 %iger statistischer Sicherheit nachgewiesen werden konnte (siehe Seite 62).

12.3.1.5 Berechnete Probenkonzentrationen der Matrixelemente

Mit Hilfe der in Tabelle 22 zusammengestellten Ausgleichsparameter der Eichkurvenelemente lassen sich aus den gemessenen Intensitätsverhältnissen der Matrixelemente deren Probengehalte berechnen. Sie stimmen natürlich nicht mit den tatsächlichen Gehalten überein, da die gemessenen Intensitätsverhältnisse nicht nur von der Konzentration des zu bestimmenden Elements in der Probenlösung abhängen, sondern von deren Zusammensetzung. Diese Interelementeffekte sind es, die nicht nur die Intensitätsverhältnisse der Matrixelemente beeinflussen, sie führen auch - wie bereits berichtet - zu einer Veränderung der Eichkurenparameter (siehe dazu Tabelle 23). Die

für Mischlösung I berechneten Probengehalte X, die als Bezugswert dienenden tatsächlichen Probengehalte X_B und die relativen Fehler f der einzelnen Bestimmungen können der Tabelle 27 entnommen werden. Die Konzentration des Eichkurvenelements nimmt dabei mit steigender Probennummer P zu, ist also in Probe 6 am größten.

Tabelle 27

Probenkonzentration der Matrixelemente in Mischlösung I

Mischlösung I A

		GAUSS-Ausgleich			KNECHT/STORK-Ausgleich		
EL	P	X_B	X	f(%)	X_B	X	f(%)
Mo	1	0.30	0.2999	-0.05	0.30	0.3014	0.46
	2	0.30	0.3022	0.74	0.30	0.3037	1.24
	3	0.30	0.3004	0.14	0.30	0.3020	0.65
	4	0.30	0.2992	-0.28	0.30	0.3007	0.23
	5	0.30	0.3056	1.86	0.30	0.3071	2.36
	6	0.30	0.3075	2.51	0.30	0.3090	3.01
Cu	1	0.15	0.1563	4.18	0.15	0.1530	1.98
	2	0.15	0.1573	4.87	0.15	0.1540	2.67
	3	0.15	0.1553	3.55	0.15	0.1520	1.34
	4	0.15	0.1563	4.20	0.15	0.1530	1.99
	5	0.15	0.1562	4.16	0.15	0.1529	1.96
	6	0.15	0.1559	3.95	0.15	0.1526	1.74
Mischlösung I B							
Cd	1	0.30	0.3026	0.86	0.30	0.3007	0.24
	2	0.30	0.3041	1.36	0.30	0.3022	0.74
	3	0.30	0.3035	1.16	0.30	0.3016	0.54
	4	0.30	0.3085	2.83	0.30	0.3067	2.22
	5	0.30	0.3101	3.36	0.30	0.3083	2.75
	6	0.30	0.3078	2.62	0.30	0.3060	2.00

Mischlösung I B

		GAUSS-Ausgleich			KNECHT/STORK-Ausgleich		
EL	P	X_B	X	f(%)	X_B	X	f(%)
Cu	1	0.15	0.1569	4.60	0.15	0.1536	2.40
	2	0.15	0.1555	3.66	0.15	0.1522	1.50
	3	0.15	0.1585	5.67	0.15	0.1552	3.47
	4	0.15	0.1565	4.33	0.15	0.1532	2.13
	5	0.15	0.1560	3.99	0.15	0.1527	1.78
	6	0.15	0.1549	3.25	0.15	0.1516	1.04
Mischlösung I C							
Cd	1	0.30	0.3067	2.24	0.30	0.3049	1.62
	2	0.30	0.3051	1.71	0.30	0.3033	1.09
	3	0.30	0.3191	6.37	0.30	0.3173	5.78
	4	0.30	0.3160	5.35	0.30	0.3142	4.75
	5	0.30	0.3180	5.99	0.30	0.3162	5.39
	6	0.30	0.3208	6.92	0.30	0.3190	6.33
Mo	1	0.15	0.1565	4.31	0.15	0.1528	1.89
	2	0.15	0.1539	2.60	0.15	0.1541	2.73
	3	0.15	0.1557	3.77	0.15	0.1553	3.56
	4	0.15	0.1584	5.58	0.15	0.1566	4.40
	5	0.15	0.1580	5.33	0.15	0.1579	5.24
	6	0.15	0.1576	5.05	0.15	0.1604	6.94

Die zuvor diskutierten Ergebnisse der Ausgleichsrechnung zeigten, daß für die Matrixelemente Cd und Mo stets eine Überhöhung und für Cu eine Absenkung der Intensitätsverhältnisse auftritt, wenn die Konzentration des Eichkurvenelements in den Probenlösungen ansteigt. Ein signifikanter Effekt war aber nur beim Matrixelement Cd in der Mischlösung I C festgestellt worden. Diese aus den Ergebnissen der Ausgleichsrechnung abgeleiteten Zusammenhänge lassen sich auch an den in der Tabelle 27 zusammengestellten Einzelwerten nachvollziehen. Dabei würde man nach dem bisher Gesagten durchweg nur kleine Abweichungen von den Bezugswerten erwarten. Überraschenderweise treten aber nicht nur beim Cd, sondern auch beim

Mo und beim Cu relativ große Fehler auf. Dabei werden bei diesen Elementen durchweg zu große Probenkonzentrationen ermittelt. Im Falle des Mo (in der Mischlösung I C) ist die Ursache ein kollektiver Absorptionseffekt von Eichkurvenelement und Matrixelementen, der die Fluoreszenzstrahlung des inneren Standards schwächt und so zu einer Überhöhung der Intensitätsverhältnisse führt. Die zu hohen Cu-Gehalte beruhen auf Matrixeffekten, die bei der Erstellung der Cu-Eichkurve auftraten und dort zu einer Überhöhung der Intensitätsverhältnisse führten. Die Ausgleichsrechnung liefert deshalb für die Cu-Eichkurve einen relativ großen Ordinatenabschnitt (siehe Tabelle 22), so daß bei der Bestimmung kleiner Probengehalte zu große Werte berechnet werden. Das ist auch der Grund dafür, daß der Fehler der Cu-Bestimmung vom Ausgleichsverfahren abhängt und beim GAUSS-Ausgleich größer als beim KNECHT/STORK-Ausgleich ist. Verwendet man zur Berechnung der Probengehalte die Parameter, die durch Ausgleich der drei unteren Eichkurvenpunkte erhalten werden, so wird eine viel bessere Übereinstimmung mit den Bezugswerten festgestellt, wie aus Tabelle 28 hervorgeht. Des weiteren ist der Einfluß des Ausgleichsverfahrens auf das Ergebnis der Konzentrationsbestimmung wesentlich geringer.

Tabelle 28

Berechnete Probengehalte für das Matrixelement Cu in den Mischlösungen I A und I B

		GAUSS-Ausgleich			KNECHT/STORK-Ausgleich		
ML	P	X_B	X	f(%)	X_B	X	f(%)
I A	1	0.15	0.150	0.18	0.15	0.151	0.64
	2	0.15	0.151	0.89	0.15	0.152	1.35
	3	0.15	0.149	-0.47	0.15	0.150	-0.00
	4	0.15	0.150	0.20	0.15	0.151	0.66
	5	0.15	0.150	0.16	0.15	0.151	0.62
	6	0.15	0.150	-0.07	0.15	0.151	0.40

ML	P	GAUSS-Ausgleich X_B	X	f(%)	KNECHT/STORK-Ausgleich X_B	X	f(%)
I B	1	0.15	0.151	0.62	0.15	0.152	1.08
	2	0.15	0.149	-0.35	0.15	0.150	0.12
	3	0.15	0.153	1.70	0.15	0.153	2.16
	4	0.15	0.151	0.34	0.15	0.151	0.80
	5	0.15	0.150	-0.01	0.15	0.151	0.45
	6	0.15	0.149	-0.77	0.15	0.150	-0.31

Die Berechnung der Probengehalte erfolgte mit den Ausgleichsparametern, die aus den drei unteren Eichkurvenpunkten ermittelt wurden.

Die in der Tabelle 28 wiedergegebenen Ergebisse sind der Auszug aus einem Computerprotokoll. Die Probengehalte X sind dabei lediglich auf drei Stellen genau angegeben, während zur Berechnung der Fehler alle dem Rechner verfügbaren Stellen dienten.

Zur Abschätzung der Größe matrixbedingter Fehler ist es übersichtlicher, nur den mittleren Fehler zu betrachten, der für die Bestimmung des betreffenden Matrixelements in der angegebenen Mischlösung berechnet wird. Er ist der Mittelwert, der aus den Fehlern aller 6 Einzelbestimmungen gebildet wird, wobei das Vorzeichen der Fehler unberücksichtigt bleibt. Die mittleren Fehler sind für die Matrixelemente der Mischlösung I in der Tabelle 29 zusammengestellt. Mit den Symbolen "G" (GAUSS) und "K./S." (KNECHT/STORK) wird auf das Ausgleichsverfahren hingewiesen, mit dem die Parameter der Eichkurven berechnet wurden.

Tabelle 29

Zusammenstellung der mittleren Fehler für Mischlösung I

EL	Teil A G	Teil A K./S.	Teil B G	Teil B K./S.	Teil C G	Teil C K./S.
Cd	--	--	2.03	1.41	4.76	4.16
Mo	0.93	1.32	--	--	4.44	5.88
Cu (1-3)	0.33	0.61	0.63	0.82	--	--
Cu	4.15	1.95	4.25	2.05	--	--

Wie der Tabelle 29 zu entnehmen ist, lassen sich die Probengehalte der Matrixelemente in den Mischlösungen I A und I B sehr genau bestimmen. Die mittleren Fehler betragen nur 1 bis 2 %, wenn man davon ausgeht, daß die Cu-Gehalte mit Hilfe der Parameter berechnet werden, die durch Ausgleich der drei unteren Eichkurvenpunkte (1-3) erhalten wurden. Wesentlich größere Fehler sind bei der Mischlösung I C zu verzeichnen. Sie liegen bei etwa 4 bis 6 %. Der Grund hierfür ist in den außerordentlich starken Matrixeffekten zu sehen, die von dem Eichkurvenelement (Cu) ausgehen und zu einer starken Schwächung der Linie des inneren Standards führen. Sie geben zu den beobachteten überhöhten Probenkonzentrationen Anlaß. Wie man sieht, können also auch im kurzwelligen Untersuchungsbereich Matrixeffekte zu großen systematischen Fehlern führen.

12.4 Mischlösung II

Bei der Mischlösung II wurden vier Elemente ausgewählt, deren Fluoreszenzlinien einen großen Wellenlängenbereich erfassen. Die kurzwelligste Linie ist dabei die K_α-Linie des Sr (λ = 0.88 Å), die langwelligste die des V (λ = 2.51 Å). In dem durch diese beiden Linien abgegrenzten Bereich ist es möglich, mit Ausnahme weniger mittelschwerer und natürlich der leichten Elemente fast alle Elemente des Periodensystems zu bestimmen. Die Untersuchung soll u.a. zeigen, welche Genauigkeiten zu erwarten sind, wenn nur ein einziger innerer Standard - in diesem Falle Zn, das in einer Konzentration von 0.5 g/100 ml in allen Probenlösungen enthalten war - verwendet wird. Von allen Elementen wurde die K_α-Linie vermessen. Über ihre Wellenlänge informiert Tabelle 30. Zur Intensitäts-

Tabelle 30

Auswahl der Linien

EL	Linie	λ(Å)
Sr	K_α	0.88
Zn	K_α	1.44
Ni	K_α	1.66
Co	K_α	1.79
V	K_α	2.51

messung fand der F+S-Zähler Verwendung. Die Konzentration der Matrixelemente kann der Tabelle 31 entnommen werden. Alle Probenlösungen enthielten 5 ml Salzsäure (1:1), waren also stark sauer.

Tabelle 31

Konzentration der Matrixelemente in Mischlösung II

Misch- lösung	Eichkurven- element	Matrixelemente und deren Konz. (g/100 ml) EL 1	Konz.	EL 2	Konz.	EL 3	Konz.
II A	Sr	V	0.30	Co	0.30	Ni	0.15
II B	Ni	V	0.15	Co	0.15	Sr	0.30
II C	Co	V	0.15	Ni	0.30	Sr	0.15
II D	V	Co	0.30	Ni	0.30	Sr	0.15

12.4.1 Auswertung und Diskussion

Wie schon bei der Mischlösung I praktiziert, so werden auch hier zunächst die Ausgleichsergebnisse von Eichkurven- und Matrixelementen besprochen. Im Vordergrund der Diskussion steht dabei der Vergleich zwischen den experimentell beobachteten Effekten und den aus der Lage der Fluoreszenzlinien und dem Verlauf der Massenschwächungskoeffizienten vorausgesagten Änderungen der Intensitätsverhältnisse. Zum besseren Verständnis der Diskussion sind in der Abbildung 8 die Massenschwächungskoeffizienten von V, Co, Ni, Zn und Sr sowie die des Cl dargestellt. Das Cl^--Ion tritt als Säureanion und bei allen Kationen - mit Ausnahme des Zn - als Gegenion auf, so daß es in den Probenlösungen eine beachtliche Konzentration aufwies. Auf die Probengehalte der Matrixelemente, die aus den Intensitätsverhältnissen berechnet werden, wird nur kurz eingegangen.

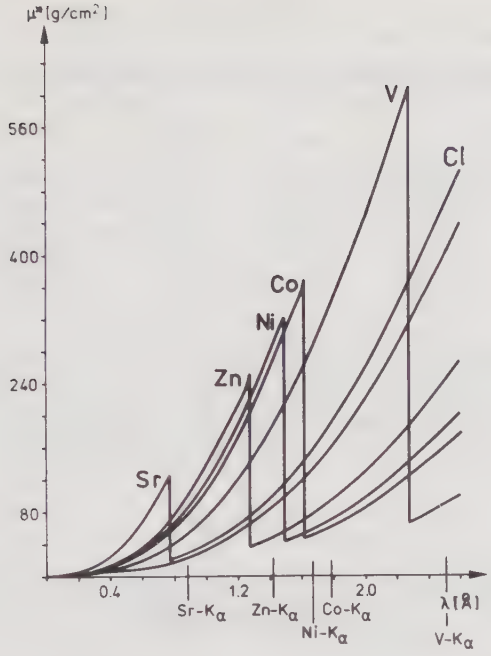

Abb. 8: Massenschwächungskoeffizienten der Elemente Sr, Zn, Ni, Co, V und Cl als Funktion der Wellenlänge.

12.4.1.1 Eichkurvenelemente der Mischlösung II

Alle vier Eichkurven besitzen große Korrelationskoeffizienten (zwischen 0.999905 und 0.999991) und kleine Gütekoeffizienten (zwischen 0.19 und 0.78 %). Sie sind zusammen mit den anderen Ergebnissen der Ausgleichsrechnung in der Tabelle 32 zusammengestellt. Auch hier geben wiederum die Ordinatenabschnitte (b) Hinweise auf die vorliegenden Matrixeffekte. Die Ordinatenabschnitte verändern sich in systematischer Weise. Sie sind für Sr und Ni negativ und für V positiv, wobei ihr Betrag die Standardabweichung (s_b) um das Zwei- bis Dreifache übersteigt. Für Co wird ebenfalls ein positiver Ordinatenabschnitt gefunden; er ist aber sehr viel kleiner als die Standardabweichung und nur wenig von Null verschieden. Betrachtet man die Eichkurvenparameter, die für verschiedene Ausgleichs-

Tabelle 32

Ausgleichsparameter der Eichkurvenelemente

	a	s_a	b	s_b	r	g(%)
Sr	1.2038	0.0062	-0.0137	0.0047	0.999948	0.46
Ni	2.0311	0.0042	-0.0075	0.0032	0.999991	0.19
Co	1.8326	0.0061	0.0003	0.0047	0.999978	0.28
V	2.146	0.015	0.036	0.011	0.999905	0.78

bereiche erhalten werden, so lassen sich bei allen Eichkurven nur geringe Veränderungen feststellen. Das zeigt die Tabelle 33, in der die Parameter des GAUSS-Ausgleichs zusammengestellt sind. Die in den Klammern befindlichen Zahlen

Tabelle 33

Eichkurvenparameter für die Mischlösung II in Abhängigkeit vom Ausgleichsbereich

GAUSS-Ausgleich

EK-EL	a(1-3)	a(1-4)	a(1-6)	b(1-3)	b(1-4)	b(1-6)
Sr	1.198	1.197	1.204	-0.010	-0.010	-0.014
Ni	2.043	2.026	2.031	-0.011	-0.005	-0.007
Co	1.830	1.822	1.833	0.002	0.005	0.000
V	2.193	2.183	2.146	0.013	0.017	0.036

kennzeichnen die Proben, auf die sich die Ausgleichsrechnung erstreckt. Die Parameter für Ni und Co hängen offensichtlich nicht von der Konzentration des Eichkurvenelements ab. Für Ni wird aber stets ein negativer und für Co ein positiver Ordinatenabschnitt berechnet, wobei ihre Beträge durchweg sehr klein sind. Die Ausgleichsparameter der Eichkurven von Sr und V zeigen demgegenüber einen leichten Gang. Für Sr wird eine Vergrößerung und für V eine Verkleinerung der Steigung beobachtet. Die experimentellen Befunde lassen sich wie folgt

erklären:
Die negativen Ordinatenabschnitte bei Sr und Ni weisen auf eine geringe Überhöhung der Intensitätsverhältnisse hin. In beiden Fällen wird demnach die Fluoreszenzlinie des inneren Standards (Zn) stärker geschwächt als die der Eichkurvenelemente. Abbildung 8 zeigt, daß die Fluoreszenzlinie des Zn wesentlich langwelliger als die des Sr liegt und deshalb eine viel stärkere Schwächung durch Eichkurvenelement (Sr) und Matrixelemente erfährt. Bei kleinen Sr-Konzentrationen überwiegt dabei die Schwächung durch die Matrixelemente - insbesondere durch Ni und Co - bei hohen Sr-Konzentrationen die durch das Eichkurvenelement selbst. Für die Intensitätsverhältnisse des Sr tritt demnach eine Überhöhung auf, ohne daß dabei für die Ausgleichsparameter eine signifikante Konzentrationsabhängigkeit feststellbar ist.

Obwohl die Ni-Linie langwelliger als die Zn-Linie liegt, deuten die negativen Ordinatenabschnitte auch bei dieser Eichkurve auf eine Überhöhung der Intensitätsverhältnisse hin. Sie läßt sich dadurch erklären, daß das Ni die Zn-Linie ziemlich stark schwächt, da seine K-Absorptionskante nur wenig langwelliger als diese liegt. Allerdings wird die Auswirkung des Absorptionseffektes des Eichkurvenelements durch die Absorption der Matrixelemente (mit Ausnahme von Co) und durch die der Anionenmatrix mehr oder weniger neutralisiert, denn sie schwächen die Intensität des Eichkurvenelements stärker als die des inneren Standards. Die Anionenmatrix wird dabei in der Abbildung 8 durch das Element Cl symbolisiert, aus dem sie ja zum überwiegenden Teil besteht. Ihr Einfluß darf nicht unterschätzt werden, einmal, weil das Cl^--Ion in allen Probenlösungen eine erhebliche Konzentration besitzt und es zum anderen als mittelschweres Element über ein beachtliches Absorptionsvermögen verfügt. Je langwelliger die Fluoreszenzlinien der Eichkurvenelemente liegen, um so stärker macht sich die Absorption durch die Anionen bemerkbar. Er führt letztlich auch dazu, daß bei der Ni-Eichkurve keine Abhängigkeit der Intensitätsverhältnisse von der Konzentration des Eichkurvenelements feststellbar ist.

Ähnliche Verhältnisse wie bei der Ni-Eichkurve liegen auch bei der Co-Eichkurve vor, allerdings ist hier der Absorptionseffekt der Anionenmatrix noch etwas stärker, da die Co-Linie langwelliger als die Ni-Linie liegt. Das führt dazu, daß trotz steigender Konzentration des Eichkurvenelements (Co) beide Linien - die des Zn und die des Co - etwa gleich stark geschwächt werden. Die Eichkurvenparameter erfahren deshalb auch keine signifikante Veränderung, wenn der Ausgleichsbereich vergrößert wird, wobei die Ausgleichsrechnung Ordinatenabschnitte liefert, die durchweg wenig von Null verschieden sind.

Bei der V-Eichkurve ist die Absorption durch die Matrixelemente Ni und Co gering, wenn man sie im Verhältnis zu der von V ausgehenden Schwächung der Zn-Linie betrachtet. Die Linie des Eichkurvenelements wird hingegen am stärksten vom Sr geschwächt. Sr liegt allerdings in den Probenlösungen in relativ kleiner Konzentration vor (siehe Tabelle 31). Von den Matrixelementen gehen demnach keine drastischen Absorptionseffekte aus. Da die V-Linie aber schon eine recht große Wellenlänge besitzt, wird die Absorption durch die Anionenmatrix dazu führen, daß die Steigung der V-Eichkurve mit zunehmender Konzentration des Eichkurvenelements abnimmt, wie es ja auch tatsächlich der Fall ist.

12.4.1.2 Matrixelemente in Mischlösung II A

Die Mischlösung II A enthält als Eichkurvenelement vereinbarungsgemäß das Element, das die kürzeste Fluoreszenzlinie besitzt, also das Sr. Matrixelemente sind Ni, Co und V. Über ihre Konzentrationen in der Mischlösung unterrichtet Tabelle 31. Wie die Abbildung 8 zeigt, nimmt die vom Eichkurvenelement ausgehende Absorption für die Fluoreszenzlinien der Elemente Zn, Ni, Co und V in der genannten Reihenfolge zu, ist also für das Zn (innerer Standard) am kleinsten. Demgemäß ist für alle Matrixelemente eine Abnahme der Intensitätsverhältnisse mit steigender Konzentration des Eichkurvenelements (Sr) zu erwarten. Der Matrixeffekt sollte dabei für V am stärksten und für Ni am schwächsten sein. In völliger Übereinstimmung mit dem Gesagten befinden sich die in der Tabelle 34 zusammen-

gestellten Ergebnisse der Ausgleichsrechnung, bei der die Abhängigkeit der Intensitätsverhältnisse der Matrixelemente von der Konzentration des Eichkurvenelements untersucht wird.

Tabelle 34

Ausgleichsparameter der Matrixelemente

EL	a	s_a	b	s_b	r	t	q
Ni	-0.0009	0.0015	0.3014	0.0012	-0.2675	-0.56	-0.30
Co	-0.0071	0.0024	0.5463	0.0018	-0.8322	-3.00	-1.30
V	-0.1368	0.0051	0.6914	0.0039	-0.9631	-7.16	-5.32

Wie man sieht, wird für alle Matrixelemente eine negative Steigung erhalten. Der aus Steigung und Ordinatenabschnitt berechnete q-Wert steigt von Ni (-0.30) zum Co (-1.30) an und erreicht beim V mit -5.32 einen recht hohen Wert. Ein kontinuierlicher Anstieg vom Ni zum V ist auch bei der t-Werten zu beobachten. Das liegt daran, daß sich ein Zusammenhang zwischen der Konzentration des Eichkurvenelements und dem Intensitätsverhältnis des Matrixelements im allgemeinen um so sicherer nachweisen läßt, je größer der durch das Eichkurvenelement hervorgerufene Matrixeffekt ist.

12.4.1.3 Matrixelemente in Mischlösung II B

Die Mischlösung II B enthält als Eichkurvenelement Ni und als Matrixelemente Sr, Co und V. Wie aus der Abbildung 8 zu entnehmen ist, wird die Zn-Linie durch das Eichkurvenelement (Ni) stark geschwächt, so daß für alle Matrixelemente eine mehr oder weniger große Überhöhung der Intensitätsverhältnisse feststellbar sein sollte. Andererseits ist zu bedenken, daß die Absorption der Anionenmatrix bei den Elementen Co und V diesem Effekt entgegenwirkt, während sie ihn für Sr verstärkt. Man darf deshalb annehmen, daß für die Intensitätsverhältnisse des Sr eine starke Überhöhung und für die des V möglicherweise eine systematische Verkleinerung zu beobachten sein wird. Die experimentellen Befunde bestätigen dies.

Tabelle 35

Ausgleichsparameter der Matrixelemente

EL	a	s_a	b	s_b	r	t	q
Sr	0.0196	0.0053	0.3468	0.0040	0.8793	3.69	5.65
Co	0.0011	0.0023	0.2736	0.0018	0.2387	0.49	0.40
V	-0.0041	0.0036	0.3356	0.0028	-0.4962	-1.14	-1.22

Wie die Tabelle 35 zeigt, wird für Sr und Co eine positive und für V eine negative Steigung berechnet. Aus den q-Werten folgt, daß der stärkste Matrixeffekt für Sr (q = 5.65) festgestellt wird. Demgegenüber ist die Absenkung der Intensitätsverhältnisse des V (q = -1.22) gering.

12.4.1.4 Matrixelemente in Mischlösung II C

In der Mischlösung II C werden Verhältnisse angetroffen, die denjenigen in der Mischlösung II B nicht unähnlich sind. Die Absorption des Eichkurvenelements Co auf die Fluoreszenzlinie des inneren Standards (Zn) führt zu einer beträchtlichen Verminderung der Zn-Intensität. Andererseits werden die Fluoreszenzlinien der Matrixelemente Sr, Ni und V - wie Abbildung 8 zu erkennen gibt - nur wenig geschwächt. Deshalb sollte für die Intensitätsverhältnisse von Sr und Ni eine systematische Vergrößerung mit steigender Co-Konzentration feststellbar sein. Etwas komplizierter sind die Verhältnisse beim V, denn bei ihm ist neben der Absorption des Eichkurvenelements die der Anionen in Rechnung zu stellen. Die Schwächung der V-Linie durch die Anionenmatrix führt dazu, daß bei diesem Element nicht eine Überhöhung, sondern eine Verkleinerung der Intensitätsverhältnisse mit steigender Konzentration des Eichkurvenelements zu beobachten ist, wie die in der Tabelle 36 zusammengestellten Ausgleichsergebnisse zeigen. Für V haben Steigung, Korrelationskoeffizient, t- und q-Wert ein negatives, für Sr und Ni dagegen ein positives Vorzeichen. Aus den q-Werten ist zu entnehmen, daß der stärkste Matrix-

Tabelle 36

Ausgleichsparameter der Matrixelemente

EL	a	s_a	b	s_b	r	t	q
Sr	0.0097	0.0014	0.1749	0.0011	0.9598	6.84	5.55
Ni	0.0128	0.0033	0.6000	0.0025	0.8887	3.88	2.13
V	-0.0112	0.0029	0.3453	0.0022	-0.8856	-3.81	-3.24

effekt beim Sr (5.55) auftritt; aber auch die Absenkung der Intensitätsverhältnisse des V (q = -3.24) ist beachtlich. Alle t-Werte in der Tabelle 36 sind größer als 2.78. Das bedeutet, daß sich die hier aufgezeigten Matrixeffekte mit mehr als 95 %iger statistischer Sicherheit nachweisen lassen.

12.4.1.5 Matrixelemente in Mischlösung II D

Die Änderung der Intensitätsverhältnisse der Matrixelemente (Sr, Ni, Co) können aus dem Absorptionsverhalten des Eichkurvenelements (V) und der Anionenmatrix vorausgesagt werden. Von beiden werden die Fluoreszenzlinien der Matrixelemente um so stärker geschwächt, je langwelliger sie sind (siehe dazu Abb. 8). Da die Linie des inneren Standards (Zn) etwas kurzwelliger als die Ni-Linie ist, müßte für die Intensitätsverhältnisse von Ni und Co eine systematische Verkleinerung und für die des Sr eine systematische Vergrößerung festzustellen sein. Der stärkste Matrixeffekt sollte dabei zweifellos bei den Elementen zu beobachten sein, deren Fluoreszenzlinien relativ weit von der des inneren Standard entfernt sind, also für Sr und Co. Genau das wird auch gefunden, wie die Tabelle 37 bestätigt.

Tabelle 37

Ausgleichsparameter der Matrixelemente

EL	a	s_a	b	s_b	r	t	q
Sr	0.0067	0.0026	0.1764	0.0020	0.7904	2.58	3.80
Ni	-0.0101	0.0024	0.6054	0.0019	-0.8996	-4.12	-1.67
Co	-0.0172	0.0016	0.5520	0.0012	-0.9831	-10.72	-3.12

Für alle drei Matrixelemente werden Steigungen berechnet, die ein Mehrfaches ihrer Standardabweichung (s_a) betragen. Wie aus den Vorzeichen folgt, tritt bei Sr in der Tat eine Überhöhung und bei Ni und Co eine Absenkung der Ordinatenabschnitte auf. Die q-Werte zeigen, daß die stärksten Matrixeffekte - wie vorausgesagt - für Sr (3.80) und Co (-3.12) beobachtet werden.

12.4.1.6 Die Größe matrixbedingter Fehler bei der Berechnung der Probengehalte der Matrixelemente

Mit Hilfe der in Tabelle 32 zusammengestellten Eichkurvenparameter sind aus den Intensitätsverhältnissen der Matrixelemente deren Probengehalte zugänglich. Sie dienen dazu, einen Überblick über die Größe matrixbedingter Fehler zu gewinnen. Um nicht zuviel Zahlenmaterial präsentieren zu müssen, wird auf ihre Wiedergabe verzichtet. Die Diskussion beschränkt sich daher auf die aus den Beträgen der Einzelfehler der 6 Bestimmungen berechneten mittleren Fehler, die für das jeweils betrachtete Matrixelement in den einzelnen Mischlösungen berechnet werden. Sie sind in der Tabelle 38 zusammengestellt worden.

Tabelle 38

Zusammenstellung der mittleren Fehler für Mischlösung II

	Teil A		Teil B		Teil C		Teil D	
EL	G	K./S.	G	K./S.	G	K./S.	G	K./S.
Sr	--	--	3.63	3.13	8.18	6.71	7.70	6.23
Ni	1.51	1.45	--	--	1.52	1.49	0.55	0.55
Co	0.92	0.89	0.54	0.57	--	--	1.17	1.14
V	1.58	1.57	6.64	3.36	5.13	1.87	--	--

Wie ihr zu entnehmen ist, lassen sich die Matrixelemente Ni und Co in allen Mischlösungen sehr genau bestimmen. Das liegt zweifellos daran, daß der innere Standard für diese beiden

Elemente besonders gut abgestimmt ist. Die mittleren Fehler liegen durchweg zwischen 0.5 und 1.5 % und sind nur wenig vom Ausgleichsverfahren abhängig, das zur Berechnung der Eichkurvenparameter diente. Wesentlich größere Fehler werden bei den Elementen Sr und V festgestellt. Für Sr betragen sie je nach Mischlösung und Ausgleichsverfahren 3.1 bis 8.2 %, wobei durchweg zu hohe Probengehalte berechnet werden. Das liegt daran, daß die Zn-Linie (innerer Standard) viel langwelliger als die Sr-Linie liegt und deshalb von den in der Probenlösung enthaltenen Elementen auch stärker geschwächt wird. Folglich erfahren die Intensitätsverhältnisse des Sr eine Überhöhung.

Bei der Berechnung der V-Gehalte werden mittlere Fehler von 1.6 bis 6.6 % beobachtet. Sie beruhen aber nicht nur auf Interelementeffekten, denen das Matrixelement unterliegt, sondern auch auf solchen, die die Intensitätsverhältnisse des Eichkurvenelements beeinflussen und sich in den Ausgleichsparametern niederschlagen. So liefert die Ausgleichsrechnung bei der V-Eichkurve einen positven Ordinatenabschnitt, der der Grund dafür ist, daß bei der Bestimmung kleiner V-Gehalte zu niedrige Werte berechnet werden*). Fehler, die auf matrixbedingte Veränderungen der Intensitätsverhältnisse der Eichkurvenelemente zurückzuführen sind, lassen sich recht gut dadurch erkennen, daß die nach beiden Ausgleichsverfahren (KNECHT/STORK und GAUSS) berechneten Eichkurvenparameter stark differierende Probengehalte liefern. Das kommt bei der V-Bestimmung in der Mischlösung II B und II C deutlich zum Ausdruck. In der Mischlösung II A ist die V-Konzentration doppelt so groß wie in den beiden anderen Mischlösungen. Deshalb wirkt sich hier die Größe des Ordinatenabschnitts nicht so stark aus. Wie der Tabelle 38 zu entnehmen ist, liefern dabei die nach dem KNECHT/STORK-Ausgleich berechneten Eichkurvenparameter besser mit den Bezugswerten übereinstimmende Probengehalte, wobei diese Aussage offensichtlich nicht nur

---

*) Der aus allen 6 Einzelwerten berechnete mittlere Probengehalt beträgt bei Mischlösung II A 0.297 (0.300), bei Mischlösung II B 0.140 (0.150) und bei Mischlösung II C 0.143 (0.150) g V/100 ml, wobei die Bezugswerte in Klammern angegeben sind. Es handelt sich dabei um die Ergebnisse des GAUSS-Ausgleichs.

für den speziellen Fall der V-Bestimmung gültig ist.

Die Untersuchung hat gezeigt, daß Matrixeffekte erhebliche Fehler bei der Bestimmung der Probengehalte verursachen können. Die Größe der Fehler hängt dabei entscheidend von der Wahl des inneren Standards ab.

12.5 Mischlösung III

Mischlösung III dient dem Studium der Matrixeffekte im langwelligen Untersuchungsbereich. Sie setzt sich aus den Elementen Fe, Ba und Ca zusammen. Über ihre Meßlinien informiert Tabelle 39. Ihr ist zu entnehmen, daß der Untersuchungsbereich

Tabelle 39

Auswahl der Linien

EL	Linie	λ(Å)
Fe	K_α	1.94
Ba	L_α	2.78
Cs	L_α	2.89
Ca	K_β	3.09

auf der kurzwelligen Seite durch die K_α-Linie des Fe (λ=1.94 Å) und auf der langwelligen Seite durch die K_β-Linie des Ca (λ=3.09 Å) abgegrenzt wird. Verwendet wurde auch diesmal nur ein einziger innerer Standard, das Cs. Es ist für die Bestimmung des Ba über die L_α-Linie geradezu prädestiniert. Darüber hinaus sollten sich mit diesem Standard aber auch für die anderen Elemente akzeptable Untersuchungsergebnisse erzielen lassen. Die Konzentration des inneren Standards betrug 0.15 g/100 ml. Für die Impulsmessung wurde der F-Zähler verwendet. Alle Probenlösungen waren salzsauer. Über ihre Zusammensetzung informiert die nachstehende Tabelle 40.

Tabelle 40

Konzentration der Matrixelemente in Mischlösung III

Misch- lösung	Eichkurven- element	Matrixelemente und deren Konz. (g/100 ml) EL 1	Konz.	EL 2	Konz.
III A	Fe	Ca	0.30	Ba	0.15
III B	Ba	Ca	0.30	Fe	0.15
III C	Ca	Fe	0.30	Ba	0.15

12.5.1 Auswertung und Diskussion

Zuerst werden auch hier wiederum die Ergebnisse der Ausgleichsrechnung für Eichkurven- und Matrixelemente besprochen. Danach wird versucht, die Größe matrixbedingter Fehler abzuschätzen. Die experimentellen Befunde lassen sich anhand der Schwächung der Fluoreszenzlinien durch die in der Lösung vor-

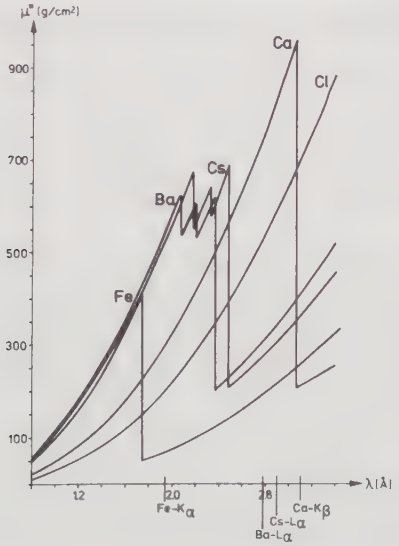

Abb. 9: Massenschwächungskoeffizienten der Elemente Fe, Ba, Cs, Ca und Cl als Funktion der Wellenlänge.

handenen Elemente erklären. Die Anionenmatrix wird dabei durch das Element Cl gebildet; denn es tritt einmal als Säureanion und zum anderen als Gegenion bei allen Kationen auf. Das Cl^--Ion ist somit in allen Probenlösungen in erheblicher Konzentration zugegen. Die Massenschwächungskoeffizienten der Elemente Fe, Ba, Cs, Ca und Cl sind in der Abbildung 9 dargestellt. Sie dienen zum Verständnis der nachfolgenden Diskussion.

12.5.1.1 Eichkurvenelemente der Mischlösung III

Die Reproduzierbarkeit ist bei allen Eichkurven recht hoch. Wie der Tabelle 41 zu entnehmen ist, werden durchweg Gütekoeffizienten erhalten, die unter 1.4 % liegen und Korrelationskoeffizienten berechnet, die größer als 0.9996 sind. Der größte Korrelationskoeffizient wird dabei bei der Ba-Eichkurve mit 0.99996 festgestellt. Für alle Eichkurven wer-

Tabelle 41

Ausgleichsparameter der Eichkurvenelemente

	a	s_a	b	s_b	r	g(%)
Fe	3.515	0.041	-0.030	0.031	0.999729	1.28
Ba	7.083	0.032	0.036	0.024	0.999960	0.41
Ca	1.735	0.024	-0.036	0.018	0.999626	1.35

den Ordinatenabschnitte (b) berechnet, die ihrem Betrage nach die Standardabweichung (s_b) erreichen oder sogar überschreiten. Um zu prüfen, ob tatsächlich Matrixeffekte dafür verantwortlich sind, werden die Ausgleichsparameter verglichen, die bei systematischer Vergrößerung des Ausgleichsbereiches erhalten werden. Sie sind für beide Ausgleichsverfahren (KNECHT/STORK und GAUSS) in der Tabelle 42 zusammengestellt worden. Man erkennt, daß sich Steigungen und Ordinatenabschnitte bei den Eichkurven von Fe und Ca systematisch verändern.

Tabelle 42

Eichkurvenparameter für die Mischlösung III in Abhängigkeit vom Ausgleichsbereich

GAUSS-Ausgleich

EK-EL	a(1-3)	a(1-4)	a(1-6)	b(1-3)	b(1-4)	b(1-6)
Fe	3.402	3.363	3.515	0.027	0.043	-0.030
Ba	7.139	7.014	7.083	0.021	0.071	0.036
Ca	1.671	1.682	1.735	-0.004	-0.009	-0.036

KNECHT/STORK-Ausgleich

EK-EL	a(1-3)	a(1-4)	a(1-6)	b(1-3)	b(1-4)	b(1-6)
Fe	3.418	3.385	3.469	0.021	0.032	-0.000
Ba	7.148	7.062	7.076	0.017	0.047	0.041
Ca	1.690	1.689	1.712	-0.012	-0.012	-0.021

Der Abbildung 9 ist zu entnehmen, daß die K_α-Linie des Eichkurvenelements Fe eine besonders starke Schwächung durch das Matrixelement Ba und den inneren Standard (Cs) erfährt, deren L-Absorptionskanten nur wenig langwelliger als die Fe-Linie liegen. Die Cs-L_α-Linie, die Fluoreszenzlinie des inneren Standards also, wird am stärksten durch das Matrixelement Ca geschwächt. Mit zunehmender Fe-Konzentration verringert sich der Anteil der Matrixelemente Ba und Ca an der Gesamtabsorption. Das Fe schwächt aber seine eigene K_α-Linie geringer als die L_α-Linie des Cs. Folglich wird mit steigender Fe-Konzentration eine geringe Überhöhung der Intensitätsverhältnisse feststellbar sein. Sie äußert sich in einer Vergrößerung der Steigung und einer Absenkung der Ordinatenabschnitte, wie in der Tabelle 42 zum Ausdruck kommt.

Die Elemente Ba und Cs beeinflussen sich bezüglich ihrer L_α-Linien kaum. Da beide Linien zudem sehr ähnliche Wellenlängen aufweisen, können Absorptionseffekte der Matrixelemente Fe und Ca in erster Näherung vernachlässigt werden.

Somit sollten die Intensitätsverhältnisse des Ba keiner systematischen, matrixbedingten Veränderung unterliegen. Das bestätigen auch die in der Tabelle 42 zusammengestellten Eichkurvenparameter.

Die Cs-L_α-Linie liegt nur wenig kurzwelliger als die K_β-Linie des Ca. Da sich zwischen beiden Linien die Ca-K-Absorptionskante befindet, wird mit steigender Konzentration des Eichkurvenelements (Ca) die Cs-Linie stärker geschwächt als die K_β-Linie des Ca. Obgleich die Absorption des Cl^--Ions diesem Effekt entgegen wirkt, sollte dennoch eine systematische Überhöhung der Intensitätsverhältnisse bei der Ca-Eichkurve feststellbar sein. Sie wird auch tatsächlich beobachtet, wie Tabelle 42 zeigt. Dabei verändern sich wiederum die Parameter des KNECHT/STORK-Ausgleichs bei Vergrößerung des Ausgleichsbereiches in kleinerem Umfang als die des GAUSS-Ausgleichs, eine Beobachtung, die auch auf die anderen Eichkurven zutrifft.

12.5.1.2 Matrixelemente in Mischlösung III A

Abbildung 9 gibt zu erkennen, daß die Absorption des Eichkurvenelements (Fe) um so größer ist, je langwelliger die betrachtete Linie liegt. Sie nimmt also für die Fluoreszenzlinien der Elemente Ba, Cs und Ca in der genannten Reihenfolge zu. In gleicher Richtung erfolgt die Absorption durch das Cl^--Ion. Folglich ist für die Intensitätsverhältnisse des Ba eine geringe Vergrößerung und für die des Ca eine Verkleinerung zu erwarten, wenn diese mit der Konzentration des Eichkurvenelements korreliert werden. Die Ergebnisse der Ausgleichsrechnung zeigen aber, daß für beide Matrixelemente eine negative Steigung beobachtet wird. Sie sind in der Tabelle 43 zusammengestellt. Aus den q-Werten von -3.60 für Ba

Tabelle 43

Ausgleichsparameter der Matrixelemente

EL	a	s_a	b	s_b	r	t	q
Ba	-0.040	0.010	1.1047	0.0078	-0.8887	-3.88	-3.60
Ca	-0.0152	0.0053	0.5007	0.0040	-0.8190	-2.85	-3.04

und -3.04 für Ca folgt, daß die Absenkung der Intensitätsverhältnisse bei beiden Elementen in gleichem Umfang auftritt. Es kann aber nur mit Hilfe theoretisch berechneter Intensitäten entschieden werden, ob die Verkleinerung der Intensitätsverhältnisse beim Ba durch den Enhancementeffekt der Ba-$L_{\beta 2}$-Linie hervorgerufen wird, der zu einer Vergrößerung der Cs-Intensität führt, oder ob Absorptionseffekte der Matrixelemente dafür verantwortlich gemacht werden müssen.

12.5.1.3 Matrixelemente in Mischlösung III B

Die L-Absorptionskante des Ba liegt nur wenig langwelliger als die K_α-Linie des Fe (siehe dazu Abb. 9). Das Eichkurvenelement Ba schwächt folglich diese Linie viel stärker als die K_β-Linie des Matrixelements Ca. Da von allen zu betrachtenden Linien die des Cs (innerer Standard) vom Eichkurvenelement am geringsten geschwächt wird, sollte bei beiden Matrixelementen (Fe und Ca) eine systematische Verkleinerung der Intensitätsverhältnisse feststellbar sein, wenn man sie in Abhängigkeit von der Konzentration des Eichkurvenelements betrachtet. Der zu beobachtende Effekt wird durch die Absorption des Cl^--Ions (Anionenmatrix) für Ca verstärkt und für Fe verringert. Die in Tabelle 44 zusammengestellten Ausgleichsergebnisse bestätigen diese Darstellung. So wird für

Tabelle 44

Ausgleichsparameter der Matrixelemente

EL	a	s_a	b	s_b	r	t	q
Fe	-0.0051	0.0090	0.5179	0.0069	-0.2735	-0.57	-0.98
Ca	-0.0075	0.0066	0.5906	0.0050	-0.4951	-1.14	-1.50

beide Matrixelemente eine negative Steigung erhalten. Die aus Steigung und Ordinatenabschnitt berechneten q-Werte sind dabei für Fe (-0.98) kleiner als für Ca (-1.50). Dies ist eine Folge der Absorptionswirkung des Cl^--Ions. Insgesamt gesehen treten aber bei beiden Elementen nur schwache Matrix-

effekte auf.

12.5.1.4 Matrixelemente in Mischlösung III C

Bei der Mischlösung III C ist Ca Eichkurvenelement und Fe und Ba fungieren als Matrixelemente. Das Eichkurvenelement absorbiert die Linien der Matrixelemente um so stärker, je langwelliger sie liegen. Am stärksten wird von ihm aber die Fluoreszenzstrahlung des inneren Standards (Cs) geschwächt. Somit sollten für beide Matrixelemente eine Überhöhung der Intensitätsverhältnisse resultieren. Dabei sind recht drastische Matrixeffekte zu erwarten, da der Absorptionseffekt des Eichkurvenelements durch den der Anionenmatrix verstärkt wird. Die in der Tabelle 45 zusammengestellten Ausgleichser-

Tabelle 45

Ausgleichsparameter der Matrixelemente

EL	a	s_a	b	s_b	r	t	q
Fe	0.182	0.043	0.978	0.033	0.9034	4.21	18.6
Ba	0.0575	0.0081	1.0519	0.0062	0.9625	7.10	5.70

gebnisse bestätigen das. Für beide Matrixelemente werden positive Steigungen (a) berechnet, die ein Vielfaches ihrer Standardabweichung (s_a) betragen. Wie aus der Lage der Fluoreszenzlinien bezüglich der des inneren Standard zu erwarten ist, werden die größten Matrixeffekte für Fe beobachtet, für das der sehr große q-Wert von 18.6 berechnet wird. Der q-Wert für Ba ist wesentlich kleiner, beträgt aber immerhin noch 5.70. Erwartungsgemäß werden bei so starken Matrixeffekten auch große t-Werte erhalten. Sie betragen 4.21 für Fe und 7.10 für Ba. Wie man sieht, geben die t-Werte lediglich über die statistische Sicherheit Auskunft, mit der zwischen zwei Größen ein funktionaler Zusammenhang nachgewiesen werden konnte. Es lassen sich aber aus ihnen keine zuverlässigen Aussagen über die Größe von Matrixeffekten gewinnen.

12.5.1.5 Abschätzung der Größe matrixbedingter Fehler

Matrixeffekte führen zu systematischen Fehlern bei der Berechnung von Probengehalten. Es wird an dieser Stelle wiederum versucht, mit Hilfe der mittleren Fehler ihre Größe abzuschätzen. Die mittleren Fehler werden aus den Abweichungen zwischen den berechneten und den tatsächlichen Probengehalten der Matrixelemente ermittelt. Sie sind die Mittelwerte ihrer Beträge (siehe dazu auch Seite 65ff). Aus den in der Tabelle 46 zusammengestellten mittleren Fehlern ist zu erkennen, daß gute Analysenergebnisse nur dann gewährleistet werden können, wenn der innere Standard dem zu bestimmenden Element angepaßt wird. Das ist für die Elemente Ba und Ca

Tabelle 46

Zusammenstellung der mittleren Fehler für Mischlösung III

	Teil A		Teil B		Teil C	
EL	G	K./S.	G	K./S.	G	K./S.
Fe	--	--	3.24	1.37	7.93	7.28
Ba	1.96	2.32	--	--	1.37	1.49
Ca	1.32	1.02	2.33	1.00	--	--

der Fall. Für sie wird deshalb durchweg eine gute Übereinstimmung zwischen den berechneten Konzentrationen und den Bezugswerten festgestellt, wie die mittleren Fehler von 1 - 2 % zeigen, die für diese beiden Elemente berechnet werden. Die Tatsache, daß sich zwischen der Fluoreszenzlinie des inneren Standards (Cs) und der des Ca dessen K-Absorptionskante befindet, beeinträchtigt die Genauigkeit der berechneten Probenkonzentrationen offenbar nicht. Sind die Unterschiede in den Wellenlängen zwischen der Linie des zu bestimmenden Elements und der des inneren Standards größer, so können starke matrixbedingte Fehler auftreten. Das Beispiel der Fe-Bestimmung im Gegenwart großer Ca-Konzentrationen (Mischlösung III C) zeigt dies sehr deutlich. Für beide Ausgleichsverfahren werden mittlere Fehler von mehr als 7 % berechnet. Die Einzelfehler

können dabei bei hohen Ca-Gehalten mehr als 10 % betragen*). In Lösungen, bei denen nicht ganz so drastische Absorptionseffekte wie bei der hier geschilderten auftreten, ist zweifellos auch eine Fe-Bestimmung mit Cs als innerem Standard möglich, ohne daß die Fehler ein vertretbares Maß überschreiten. Die mittleren Fehler der Fe-Bestimmung in Mischlösung III 8 beweisen dies.

*) Der größte Fehler bei der Fe-Bestimmung wird für die Probe 6 beobachtet. Er beträgt 12.1 % für den K./S.-Ausgleich und 13.4 % für den GAUSS-Ausgleich.

13 Analysen

13.1 Einführung

Die systematischen Untersuchungen an den Mischlösungen haben gezeigt, daß es möglich ist, mit der Milliporefilter-Technik sehr viele Elemente mit Hilfe eines einzigen inneren Standards zu bestimmen. Eine hohe Analysengenauigkeit ist aber nur dann gewährleistet, wenn der innere Standard dem zu bestimmenden Element angepaßt ist oder durch geeignete Untersuchungsbedingungen dafür gesorgt wird, daß keine großen Matrixeffekte auftreten können. Letzteres ist dadurch zu erreichen, daß man in einem günstigen Konzentrationsbereich arbeitet und Aufschlußmittel verwendet, von denen nur geringe Absorptionseffekte ausgehen. Der Probenaufschluß mit Säuren ist deshalb besonders vorteilhaft, da der Säureüberschuß leicht zu entfernen ist und somit Fehler, die auf Matrixeffekte des Aufschlußmittels zurückzuführen sind, vermieden werden können.

Die Eignung der Milliporefilter-Technik zur Bestimmung der Zusammensetzung von Substanzen wird zunächst anhand der Analysenergebnisse von BCS-Standards belegt. Durch Analysen von Oxidgemischen, Salzen, Hartmetallen und Erzen wird die breite Anwendbarkeit und Zuverlässigkeit des Verfahrens demonstriert.

13.2 Arbeitsweise

Für die Analysen jeder Substanzklasse wurden jeweils neue Eichkurven erstellt. Ihr Arbeitsbereich lag durchweg zwischen 0.03 und 0.5 g/100 ml. Jede Kurve enthielt 4 bis 5 Eichpunkte. Alle Probenlösungen wurden mindestens zweimal mit dem F+S-Zähler vermessen.

13.3 Analysen von BCS-Standards

Es wurden zwei BCS-Standards analysiert: eine Aluminiumbronze (Nr.304) und ein bleihaltiges Messing (Nr.385). In dem ersten Standard wurden die Elemente Zn, Cu, Ni, Fe und in dem zweiten die Elemente Pb, Zn, Cu, Ni, Fe bestimmt.

Beide Legierungen ließen sich in verdünnter Salpetersäure lösen. Als innerer Standard diente Co. Es war in allen Probenlösungen in einer Konzentration von 0.15 g/100 ml enthalten. Beim Pb wurde die L_α, bei allen übrigen Elementen die K_α-Linie vermessen.

13.3.1 Auswertung und Diskussion

Die Eichkurven der Elemente Fe, Ni, Cu und Zn haben sehr große Korrelationskoeffizienten. Sie liegen zwischen 0.999969 und 0.999999. Aufgrund der geringen Intensität der Pb-L_α-Linie wird für die Pb-Eichkurve ein etwas kleinerer Korrelationskoeffizient erhalten. Er beträgt 0.999893. Auch die Gütekoeffizienten sind sehr gut. Sie liegen bei allen Eichkurven unter 1 %.

Die Analysenergebnisse für die beiden BCS-Standards sind in der Tabelle 47 zusammengestellt. Ihr ist zu entnehmen, daß die röntgenfluoreszenzanalytisch ermittelten Probengehalte oft im Streubereich der Bezugwerte liegen oder doch nur wenig von ihnen abweichen. Bei der Pb-Bestimmung wird ein Minderbefund festgestellt. Die Ursache ist darin zu sehen, daß bei der Bestimmung kleiner Gehalte - der Pb-Gehalt im BCS-Standard Nr. 385 liegt zwischen 2.22 und 2.26 % - relativ große Substanzeinwaagen erforderlich sind, wodurch natürlich Matrixeffekte in verstärktem Umfang auftreten können. Dazu kommt, daß die Intensität der Pb-L_α-Linie relativ klein ist. Die große Konzentration von Zn und Cu in der Probenlösung führt zu einer Schwächung der Pb - Linie. Daß die gefundene Abweichung systematischer Art ist, konnte durch Matrixkorrekturrechnungen (siehe Seite 174) bestätigt werden. Der korrigierte Pb-Wert beträgt 2.23 %.

Selbst die Bestimmung geringer Gehalte von Fe, Ni und Zn ist mit guter Genauigkeit möglich. Dabei wurde für die Auswertung - unabhängig von der Konzentration der Elemente in der Probe - stets dieselbe Eichkurve benutzt. Folglich mußten zur Bestimmung kleiner Gehalte größere Einwaagen getätigt werden. Daneben besteht die Möglichkeit - wie am Beispiel der Ni- und Fe-Bestimmung gezeigt wird - größere Volumina einer verdünnteren Probenlösung auf das Filter aufzutragen. Dies

Tabelle 47

Analysenergebnisse der BCS-Standards

Standard	EL	Sollwertbereich (%)	X(%)	s_X(%)	n	
BCS 304	Zn	0.59 - 0.62	0.63	0.02	2	E
	Cu	80.27 - 80.50	80.30	0.25		M
			80.07	0.35	2	E
			80.44	0.35	2	E
	Ni	4.71 - 4.80	4.68	0.04	2	E
	Fe	4.66 - 4.76	4.68	0.06	2	E
BCS 385	Pb	2.22 - 2.26	2.15	0.04		M
			2.15	0.05	2	E
			2.15	0.05	2	E
	Zn	38.45 - 38.53	38.45	0.11		M
			38.58	0.16	2	E
			38.31	0.14	2	E
	Cu	58.69 - 58.74	58.50	0.17		M
			58.58	0.25	2	E
			58.34	0.24	2	E
	Ni	0.12 - 0.15	0.14	0.01		M
			0.14	0.01	2	E
			0.13	0.01	2	E*)
	Fe	0.13 - 0.16	0.15	0.01		M
			0.15	0.01	2	E
			0.15	0.01	2	E*)

Es bedeuten:

E = Aus einer einzelnen Bestimmung ermittelter Probengehalt
M = Mittelwert aus allen Einzelbestimmungen
n = Anzahl der vermessenen Proben je Einzelbestimmung
s_X = Nach dem Fehlerfortpflanzungsgesetz berechnete Standardabweichung des röntgenfluoreszenanalytisch ermittelten Probengehaltes
X = röntgenfluoreszenzanalytisch ermittelter Probengehalt

*) Aufgetropftes Probenvolumen: 3 x 10 µl

geschieht in der Weise, daß mehrmals hintereinander 10 µl auf das gleiche Filter aufgetropft werden, wobei jedesmal so lange gewartet wird, bis sich der Lösungstropfen ausgebreitet hat. Der Tabelle 47 ist zu entnehmen, daß die nach dieser Methode bestimmten Gehalte mit denjenigen übereinstimmen, die bei üblicher Arbeitsweise unter Verwendung von Probenlösungen mit hoher Substanzeinwaage erhalten werden. Die Vergrößerung der Auftropfvolumina führt zu einer Verstärkung der Matrixeffekte. Desweiteren ruft die zusätzlich aufgetragene Probenlösung keine diesem Volumen proportionale Erhöhung der Intensität hervor. Die Methode sollte damit nur zur Bestimmung kleiner Gehalte angewendet werden.

13.4 Analysen technischer Salze

In technischen Salzen unterschiedlichen Reinheitsgrades wurden Ni bzw. Co bestimmt. Die Bezugswerte sind durch komplexometrische Titration ermittelt worden. Dazu wurde eine Lösung des entsprechenden Salzes hergestellt und ihr aliquote Mengen für die Titrationen und zur Präparierung der Probenlösungen für die röntgenfluoreszenzanalytischen Bestimmungen entnommen. Die Substanzen und die naßchemisch bestimmten Bezugswerte können der Tabelle 48 entnommen werden.

Tabelle 48

Analysierte Substanzen und deren Bezugswerte

Probe	Substanz	Gehalt (X_B), in % theoretisch	Gehalt (X_B), in % titrimetrisch
1	$Ni(NO_3)_2\ 6H_2O$	20.19	19.9 ± 0.2
2	$NiCO_3$	49.45	47.2 ± 0.2
3	$CoCl_2\ 6H_2O$	24.77	24.5 ± 0.2
4	$CoAc_2\ 4H_2O$	23.66	23.8 ± 0.1

Die Probe 1,3 und 4 wurden in Wasser, die Probe 2 in verdünnter Salzsäure gelöst. Als innerer Standard diente Zn. Seine Konzentration betrug 0.15 g/100 ml. Vermessen wurden durchweg die K_α-Linien.

13.4.1 Auswertung und Diskussion

Die Korrelationskoeffizienten sind für beide Eichkurven größer als 0.99994 und die Gütekoeffizienten liegen durchweg unter 0.7 %. Abweichend von der sonst üblichen Arbeitsweise wurde für jeden Eichpunkt nur eine einzige Probe vermessen.

Die Analysenergebnisse sind in der Tabelle 49 zusammengestellt.

Tabelle 49

Analysenergebnisse der technischen Salze

Probe	EL	X_B(%)	X (%)	s_X(%)	n	
1	Ni	19.9 ± 0.2	20.11	0.15		M
			20.25	0.21	2	E
			19.96	0.20	2	E
2	Ni	47.2 ± 0.2	46.91	0.19		M
			47.20	0.27	4	E
			46.62	0.28	4	E
3	Co	24.5 ± 0.2	24.52	0.17		M
			24.91	0.24	2	E
			24.13	0.24	2	E
4	Co	23.8 ± 0.1	24.05	0.17		M
			24.19	0.24	2	E
			23.91	0.24	2	E

Von jeder Substanz sind zwei röntgenfluoreszenzanalytische Bestimmungen durchgeführt worden. Jede Probenlösung wurde zweimal vermessen. Die günstigen Verhältnisse beim Probenaufschluß gewährleisten, daß nur kleine matrixbedingte Fehler auftreten. Die Übereinstimmung zwischen titrimetrisch und röntgenfluoreszenzanalytisch ermittelten Probengehalt ist, wie Tabelle 49 zeigt, durchweg recht gut.

13.5 Nickelbestimmung in Hartmetall

Unter einem Hartmetall versteht man Legierungen, die sich durch hohe Verschleißfestigkeit, gute Zähigkeit und Rotglut-

härte auszeichnen. Sie finden u.a. bei der Herstellung von spanabhebenden Werkzeugen Verwendung. Bei der hier analysierten Probe handelt es sich um eine Testsubstanz, deren Ni-Gehalt sehr genau bekannt ist. Der Fehler des Bezugswertes liegt unter 0.3 %. Das pulverisierte Probengut wurde mit Königswasser aufgeschlossen und der verbliebene Rückstand nach einer Flußsäure/Salpetersäure-Behandlung mit wenig $K_2S_2O_7$ geschmolzen. Innerer Standard war Zn, dessen Konzentration 0.3/100 ml betrug. Zur Auswertung gelangten die K_α-Linien beider Elemente.

13.5.1 Auswertung und Diskussion

Der Korrelationskoeffizient der Ni-Eichkurve ist 0.999991. Der Gütekoeffizient beträgt 0.52 %.
Die Analysenergebnisse sind in Tabelle 50 aufgeführt. Um die Zuverlässigkeit der Milliporefilter-Technik zu demonstieren,

Tabelle 50

Analysenergebnisse der Nickelbestimmung

Probe	EL	X_B(%)	X(%)	s_X(%)	f(%)	n	
1	Ni		35.71	0.23	- 0.28	2	E
2	Ni		35.85	0.23	+ 0.11	2	E
3	Ni		35.70	0.24	- 0.31	2	E
4	Ni		35.41	0.24	- 1.12	2	E
5	Ni		36.26	0.28	+ 1.26	2	E
	Ni	35.81	35.79	0.11	- 0.06		M

wurde der Ni-Gehalt fünfmal bestimmt. Die Fehler der Einzelwerte liegen durchweg unter 1.3 %. Der aus den fünf Einzelbestimmungen berechnete Mittelwert weicht nur um 0.06 % vom Bezugswert ab.

13.6 Erzanalysen

Zur Erzanalyse standen ein Kupfererz (Probe 1) und zwei verschiedene Woframiterze (Probe 2 und 3) zur Verfügung. Beim

Wolframit handelt es sich um ein Mineral einer isomorphen Mischungsreihe mit den Endgliedern Ferberit ($FeWO_4$) und Hübnerit ($MnWO_4$). Folglich wurden beim Wolframiterz die Elemente W, Mn und Fe bestimmt. Die Untersuchungsbedingungen sind der nachstehenden Zusammenstellung zu entnehmen.

Aufschluß : Probe 1 (Kupfererz)
Aufschluß mit konzentrierter Salzsäure und Wasserstoffperoxid
Probe 2 und 3 (Wolframiterze)
Soda/Pottasche-Schmelze
Die Hydroxide von Fe und Mn werden abgetrennt und mit verdünnter Salzsäure gelöst. Die Bestimmung der Elemente erfolgt mit Cu als innerem Standard.
W wird direkt im alkalischen Medium mit Mo als innerem Standard bestimmt.

Innerer Standard: Cu-Bestimmung : Ni
Fe- und Mn-Bestimmung: Cu
W-Bestimmung : Mo

Konzentration : 0.3 g/100 ml

Linienauswahl : Von den Elementen Fe, Ni, Cu und Mo wurde die K_β- und vom W sowohl die L_α- als auch die L_β-Linie vermessen.

13.6.1 Auswertung und Diskussion

Die Eichkurven der Elemente Cu und Fe sowie die W-L_α-Eichkurve besitzen Gütekoeffizienten, die weniger als 1 % betragen, und Korrelationskoeffizienten, die gleich oder größer als 0.9999 sind. Für die W-L_β-Eichkurve wird ein Korrelationskoeffizient von 0.9996 und ein Gütekoeffizient von 2.1 % erhalten. Die entsprechenden Parameter der Mn-Eichkurve lauten 0.9981 bzw. 3.1 %. Die vergleichsweise schlechten Ausgleichsergebnisse dieser beiden Eichkurven sind auf die geringe Intensität der W-$L_{\beta 1}$- bzw. der Mn-K_β-Linie zurückzuführen.

In der Tabelle 51 werden die mit der Milliporefilter-Technik erhaltenen Ergebnisse den naßchemischen Werten (X_B), deren Genauigkeit etwa $\pm$ 0.5 % (rel.) beträgt, gegenübergestellt.

Tabelle 51

Ergebnisse der Erzanalysen

P	EL	X_B(%)	$\bar{X}$ (%)	$s_{\bar{X}}$(%)	f(%)	n		STD	L
1	Cu	20.70	20.70	0.11	0.00	2	E	Ni	
2	W	56.42	55.34	1.12	- 1.91		M	Mo	$L_{\beta 1}$
			55.69	1.79	- 1.29	2	E	Mo	$L_{\beta 1}$
			54.98	1.36	- 2.55	2	E	Mo	$L_{\beta 1}$
			54.07	0.58	- 4.17		M	Mo	$L_{\alpha 1}$
			53.75	0.93	- 4.73	2	E	Mo	$L_{\alpha 1}$
			54.39	0.70	- 3.60	2	E	Mo	$L_{\alpha 1}$
	Mn	6.40	6.19	0.37	- 3.28		M	Cu	
			6.15	0.50	- 3.91	4	E	Cu	
			6.23	0.55	- 2.66	4	E	Cu	
	Fe	12.13	12.06	0.12	- 0.58		M	Cu	
			12.20	0.16	+ 0.58	4	E	Cu	
			11.92	0.19	- 1.73	4	E	Cu	
3	W	54.46	53.95	1.12	- 0.94		M	Mo	$L_{\beta 1}$
			54.07	1.77	- 0.72	2	E	Mo	$L_{\beta 1}$
			53.82	1.37	- 1.18	2	E	Mo	$L_{\beta 1}$
			52.80	0.58	- 3.05		M	Mo	$L_{\alpha 1}$
			53.61	0.91	- 1.56	2	E	Mo	$L_{\alpha 1}$
			51.99	0.71	- 4.54	2	E	Mo	$L_{\alpha 1}$
	Mn	5.83	5.61	0.39	- 3.77		M	Cu	
			5.61	0.55	- 3.77	4	E	Cu	
			5.60	0.56	- 3.95	4	E	Cu	
	Fe	14.24	13.87	0.13	- 2.60		M	Cu	
			13.84	0.19	- 2.81	2	E	Cu	
			13.90	0.19	- 2.39	2	E	Cu	

Ihr ist zu entnehmen, daß der naßchemisch bestimmte Cu-Gehalt röntgenfluoreszenzanalytisch verifiziert werden konnte.

Bei den röntgenfluoreszenzanalytisch ermittelten W-Gehalten sind durchweg Minderbefunde zu konstatieren. Sie betragen bei der Auswertung der $L_{\beta 1}$-Linie weniger als 2 % und bei der über die $L_{\alpha 1}$-Linie 3 bis 4 %. Man darf vermuten, daß die beobach-

teten Fehler systematischer Natur sind, denn die $L_{\beta 1}$-Linie des W liegt näher an der K_{α}-Linie des inneren Standards (Mo), beide W-Linien sind aber langwelliger als diese und werden damit durch die Matrixelemente - in diesem Falle in erster Linie die des Aufschlußmittels - stärker geschwächt. Korrigiert man die Matrixeffekte rechnerisch, so werden W-Gehalte berechnet, die besser mit den Bezugswerten übereinstimmen, wie der Tabelle 78 auf Seite 174 zu entnehmen ist.

Auch bei der Fe- und der Mn-Bestimmung werden zu kleine Gehalte ermittelt. Die Fehler sind ebenfalls systematischer Natur und beruhen darauf, daß das Cl^--Ion - zum Lösen der "Hydroxid"-Niederschläge wurde verdünnte Salzsäure benutzt - die Fluoreszenzlinie des inneren Standards (Cu) weniger stark schwächt als die der Elemente Mn und Fe. Die Wahl eines geeigneteren inneren Standards würde hier zweifellos zu einer Verbesserung der Analysengenauigkeit führen*). Beim Mangan treten zusätzlich noch meßtechnische Schwierigkeiten auf. Verwendet man eine Chromröhre, so überlagern sich Cr-K_{β}- und Mn-K_{α}-Linie. Andererseits liegen Fe-K_{α}- und Mn-K_{β}-Linie so dicht beieinander, daß sie - je nach Intensität der betracheten Linien - mehr oder weniger stark überlappen. Bei den hier vorliegenden Intensitätsverhältnissen war eine Bestimmung beider Probenbestandteile nebeneinander möglich. Die geringe Erhöhung der Mn-Intensität durch die Ausläufer der Fe-K_{α}-Linie wurde empirisch korrigiert. Dazu wurde ein zusätzlicher Meßpunkt auf der langwelligen Seite der Fe-K_{α}-Linie eingeschoben, dessen Abstand von ihrem Maximum durch die Wellenlängendifferenz zwischen der Fe-K_{α}-Linie und der etwas kurzwelliger liegenden Mn-K_{β}-Linie bestimmt ist. Die

---

*) Ursprünglich sollten alle Elemente mit Hilfe eines einzigen inneren Standards - des Cu - bestimmt werden. Um die Ausfällung des W zu verhindern, wurde mit schwachsauren Lösungen gearbeitet und Weinsäure zugesetzt. Die Durchführung von Analysen ist unter diesen Bedingungen möglich, allerdings treten Schwierigkeiten auf, hohe W-Konzentrationen in Lösung zu halten, ohne daß der große Fremdsalzgehalt das Ausbreitungsverhalten beeinträchtigt oder die Analysengenauigkeit vermindert. Das hier beschriebene Verfahren ist eleganter und zuverlässiger.

Ausläufer der Fe-K_α-Linie führen zu einer Überhöhung der Untergrundintensität. Man darf annehmen, daß sie am Ort der Mn-K_β-Linie etwa gleich groß ist wie beim zusätzlichen Meßpunkt. Die Überhöhung der Untergrundintensität am Ort des zusätzlichen Meßpunkts läßt sich mit Hilfe einer Blindprobe aus der Untergrundintensität der Fe-Linie berechnen, die in etwas größerem Abstand von der Fe-Linie auf der gleichen Linienseite bestimmt wird. Sie wird von der Intensität der Mn-Linie subtrahiert. Die auf diese Weise berechneten Mn-Gehalte weisen Fehler von 3 - 4 % auf. Sie sind also - wohl hauptsächlich wegen der geringen Intensität der Mn-K_β-Linie - etwas größer als die Fehler bei der Fe-Bestimmung, die ungefähr 2 % betragen.

13.7 Analysen von Oxidgemischen

Die analysierten Oxidgemische sind Sinterprodukte, die aus Verbindungen bekannter Zusammensetzung hergestellt wurden. Sie dienen dem Studium der JAHN-TELLER-Verzerrung. Naßchemische Analysen liegen nicht vor, da man aus Erfahrung weiß, daß die Abweichungen gegenüber der aus den Ausgangsverbindungen berechneten Zusammensetzung 2 % (rel.) nicht überschreiten. Im einzelnen wurden folgende Oxidgemische analysiert:

Probe	Substanz
1	$BaCu_{0.5}Fe_{0.5}O_3$
2	$Ba_2Ga_{0.95}Ni_{0.05}TaO_6$
3	Ba_2GaTaO_6
4	$BaCu_{0.25}Zn_{0.25}Fe_{0.5}O_3$
5	$SrAl_{0.5}Cr_{0.25}Sb_{0.5}O_3$
6	$Mg_{1.2}Co_{0.8}GeO_4$
7	$SrCu_{0.015}Zn_{0.485}W_{0.5}O_3$
8	$Ba_{0.5}Sr_{0.5}U_{0.5}Ni_{0.5}O_3$

Die Untersuchungsbedingungen können der nachstehenden Zusammenstellung entnommen werden.

Aufschluß : Probe 1 verdünnte Salpetersäure
2 Königswasser
3 Königswasser
4 verdünnte Salpetersäure
5 Salzsäure, Weinsäure
6 konzentrierte Salzsäure
7 Salzsäure, Weinsäure, Phosphorsäure
8 verdünnte Salpetersäure

Innerer Standard: Ni, Co

Konzentration : 0.15 g/100 ml

Linienauswahl : K_α-Linie Elemente: Co, Sr, Ga, Cu, Ni
L_α-Linie : W, Ba
L_β-Linie : Sb, Te

13.7.1 Auswertung und Diskussion

Für die Eichkurven der Elemente Co, Ni, Cu, Ga, Sr, Te, Ba und W liegen die Korrelationskoeffizienten im Bereich von 0.999912 bis 0.999999. Die Gütekoeffizienten betragen durchweg weniger als 0.8 %. Lediglich für die Sb-Eichkurve werden etwas schlechtere Ausgleichsparameter vorgefunden. Hier ist der Korrelationskoeffizient 0.999481 und der Gütekoeffizient beträgt 1.8 %.

Über die Analysenergebnisse informiert die Tabelle 52. Der Bezugswert X_B ist dabei der aus den Mengen der Ausgangsverbindungen berechnete theoretische Wert.

Tabelle 52

Analysenergebnisse von Oxidgemischen

P	EL	X_B(%)	X(%)	s_X(%)	f(%)	n		STD
1	Cu	11.31	11.30	0.10	-0.09		M	Co
			11.29	0.16	-0.23	2	E	Co
			11.31	0.13	0.00	2	E	Co
1	Ba	48.89	49.12	0.27	+0.47		M	Co
			49.21	0.40	+0.65	2	E	Co
			49.02	0.36	+0.27	2	E	Co

Analysenergebnisse von Oxidgemischen

P	EL	X_B	X(%)	s_X(%)	f(%)	n		STD
1	Te	22.71	23.37	0.25	+2.91		M	Co
			23.27	0.38	+2.47	2	E	Co
			23.47	0.33	+3.35	2	E	Co
2	Ga	10.67	1o.72	0.16	+0.42		M	Co
			10.58	0.21	-0.84	3	E	Co
			10.85	0.24	+1.69	2	E	Co
2	Ba	44.25	42.84	0.23	-3.19		M	Co
			43.01	0.30	-2.80	3	E	Co
			42.67	0.35	-3.57	3	E	Co
3	Ga	11.22	11.24	0.30	+0.18		M	Co
			11.29	0.28	+0.62	2	E	Co
			11.19	0.52	+0.27	2	E	Co
3	Ba	44.21	43.02	0.37	-2.70		M	Co
			43.58	0.37	-1.43	2	E	Co
			42.45	0.64	-3.98	2	E	Co
4	Cu	5.64	5.85	0.09	+3.63		M	Co
			5.96	0.14	+3.72	2	E	Co
			5.73	0.11	+1.60	2	E	Co
4	Ba	48.81	48.22	0.25	-1.21		M	Co
			48.93	0.38	+0.25	2	E	Co
			47.51	0.34	-2.66	2	E	Co
4	Te	22.68	23.05	0.23	+1.63		M	Co
			22.78	0.35	+0.44	2	E	Co
			23.31	0.30	+2.78	2	E	Co
5	Sr	40.52	40.78	0.40	+0.63		M	Ni
			40.35	0.59	-0.42	2	E	Ni
			41.20	0.55	+1.68	2	E	Ni
5	Sb	28.15	28.97	0.67	+2.92		M	Ni
			30.22	1.03	+4.21	2	E	Ni
			28.61	0.86	+1.63	2	E	Ni

Analysenergebnisse von Oxidgemische

P	EL	X_B(%)	X(%)	s_X(%)	f(%)	n		STD
6	Co	22.14	21.73	0.23	-1.89		M	Ni
			21.68	0.25	-2.08	2	E	Ni
			21.85	0.42	-1.31	2	E	Ni
			21.65	0.47	-2.21	2	E	Ni
7	Sr	33.67	34.28	0.42	+1.81		M	Ni
			34.49	0.67	+2.44	2	E	Ni
			34.07	0.52	+1.19	2	E	Ni
7	W	35.33	35.23	0.36	-0.28		M	Ni
			34.90	0.57	-1.22	2	E	Ni
			35.56	0.43	+0.65	2	E	Ni
8	Sr	14.19	14.13	0.20	-0.42		M	Co
			13.97	0.30	-2.97	2	E	Co
			14.28	0.22	+0.63	2	E	Co
9	Ni	9.51	9.32	0.06	-2.00		M	Co
			9.36	0.10	-1.58	2	E	Co
			9.28	0.07	-2.42	2	E	Co
9	Ba	22.23	21.69	0.18	-2.43		M	Co
			21.57	0.30	-2.97	2	E	Co
			21.80	0.21	-1.93	2	E	Co

Der Tabelle ist zu entnehmen, daß die röntgenfluoreszenzanalytisch bestimmte Zusammensetzung mit der theoretisch berechneten, die einen Fehler von 2 % haben kann, gut übereinstimmt. Die Fehler betragen im allgemeinen für die Einzelwerte nicht mehr als 3 %. Aus den 18 Bestimmungen läßt sich ein durchschnittlicher Fehler von 1.9 % für die Mittelwerte (M) berechnen. Dabei wurden neun verschiedene Elemente bestimmt.

14 Auswertung ohne inneren Standard

14.1 Einführung

Die Analysenergebnisse haben gezeigt, daß die Milliporefilter-Technik zur Analyse beliebiger Elementgemische geeignet ist. Das Verfahren arbeitet mit einem inneren Standard, dessen Notwendigkeit theoretisch begründet wurde. Der innere Standard führt aber zwangsläufig zu einer Vergrößerung des statistischen Fehlers und zu einer Verlängerung der Meßzeiten. Das ist dann besonders nachteilig, wenn in einer Substanz nur eine einzige Komponente bestimmt werden soll. Es ist deshalb zu prüfen, ob mit diesem Verfahren auch ohne inneren Standard erfolgreich gearbeitet werden kann. Voraussetzung sind natürlich auch hierbei gute Eichkurven. Um von vornherein günstige Bedingungen für eine Arbeitsweise ohne inneren Standard zu schaffen, müssen Matrixeffekte klein gehalten werden. Deshalb habe ich mit sehr verdünnten Probenlösungen gearbeitet. Zum objektiven Vergleich beider Methoden sind die Probenlösungen mit innerem Standard vermessen und die Impulsraten einmal mit und einmal ohne inneren Standard ausgewertet worden.

14.2 Untersuchungsbedingungen

Es wurden Eichkurven für die Elemente Pb, Zn, Cu, Fe und Ba erstellt. Von jeder Probenlösung wurde eine Doppelbestimmung gemacht. Den Elementen kamen folgende Konzentrationen zu:

Probenlösung	: 1	2	3	4	5
Konzentration (g/100 ml)	: 0.05	0.10	0.15	0.20	0.25
innerer Standard	: Ni (0.3 g/100 ml)				
Zähler	: F + S				

Die ausgewählten Linien und deren Wellenlängen sind in der Tabelle 53 enthalten.

Tabelle 53

Auswahl der Linien

EL	Linie	λ(Å)
Pb	L_α	1.18
Zn	K_α	1.44
Cu	K_α	1.54
Ni	K_α	1.66
Fe	K_α	1.94
Ba	L_α	2.78

14.3 Auswertung und Diskussion

In der Tabelle 54 sind die Ausgleichsparameter für die Eichkurven zusammengestellt.

Tabelle 54

Auswertungsergebnisse mit und ohne innerem Standard

mit innerem Standard

	a	s_a	b	s_b	r	g(%)
Pb	1.0028	0.0056	-0.0037	0.0009	0.999953	0.67
Zn	3.421	0.014	0.0010	0.0023	0.999976	0.40
Cu	3.410	0.014	-0.0019	0.0023	0.999975	0.57
Fe	2.766	0.015	-0.0039	0.0025	0.999956	0.62
Ba	4.697	0.033	0.0101	0.0055	0.999925	1.22

ohne innerem Standard (Impulsraten/10^4)

Pb	10.13	0.29	-0.079	0.048	0.9988	3.25
Zn	33.94	0.53	-0.068	0.088	0.9996	1.82
Cu	31.71	0.77	0.13	0.13	0.9991	3.47
Fe	26.6	1.7	-0.08	0.29	0.9937	5.12
Ba	40.1	3.4	0.71	0.57	0.9893	10.99

Bei der Auswertung mit innerem Standard werden Korrelationskoeffizienten ermittelt, die gleich oder größer als 0.999925 sind. Alle Eichkurven zeichnen sich durch kleine Gütekoeffizienten aus. Sie betragen meist weniger als 0.7 %, nur beim Ba wird ein Gütekoeffizient von mehr als 1 % ermittelt. Wertet man die gemessenen Impulsraten ohne inneren Standard aus, so werden wesentlich schlechtere Ergebnisse erhalten. Die Gütekoeffizienten liegen im Bereich von 1.8 bis 11.0 %. Entsprechend klein sind auch die Korrelationskoeffizienten. Der größte Wert wird dabei beim Zn (0.99963) und der kleinste beim Ba (0.9893) angetroffen. Bei der Auswertung ohne inneren Standard lassen sich zwei Bereiche unterscheiden: bei kleinen und mittleren Wellenlängen liegen Korrelations- und Gütekoeffizienten für alle Elemente in der gleichen Größenordnung. Hier wird die Genauigkeit offensichtlich durch die Fehler bei der Volumenmessung und im Ausbreitungsverhalten begrenzt. Eine Durchführung von Analysen ist in diesem Bereich - wenn auch mit geringerer Genauigkeit - möglich. Im langwelligen Bereich wird eine viel schlechtere Reproduzierbarkeit angetroffen. Offensichtlich sind hier Matrixeffekte für die grossen Fehler verantwortlich. Da schon die Reproduzierbarkeit der Eichkurven nicht groß genug war, um darauf ein zuverlässiges Analysenverfahren aufzubauen, sind keine weiteren Versuche unternommen worden, die Zusammensetzung von Elementgemischen ohne inneren Standard zu bestimmen.

Es bleibt festzuhalten, daß es bei der Milliporefilter-Technik zur Erzielung einer hohen Analysengenauigkeit notwendig ist, einen inneren Standard zu verwenden. Der damit verbundene höhere Aufwand wird durch den Gewinn an Genauigkeit mehr als gerechtfertigt.

15 Untersuchung der Eignung von Kunststoffolien zur Erzeugung dünner Schichten

15.1 Einführung

Aus den bisher erzielten Ergebnissen ist erkennbar, daß Milliporefilter zur Erzeugung dünner, für röntgenfluoreszenzanalytische Bestimmungen geeigneter Schichten verwendet werden können. Unabhängig davon wird man stets bemüht sein, nach noch besseren und billigeren Ausbreitungsunterlagen zu suchen. Aus diesem Grunde habe ich die Eignung der Hostaphanfolien BN 100 und RN 250 sowie die der Cellulosehydratfolie Cellophan P 650 für den hier betrachteten Verwendungszweck untersucht. Dazu wurden mit Hilfe der Folien Eichkurven erstellt und die erhaltenen Parameter mit denjenigen verglichen, die unter den gleichen Untersuchungsbedingungen mit Milliporefiltern als Ausbreitungsunterlage erhalten wurden. Der Eichkurvenbereich erstreckt sich dabei auf den für analytische Bestimmungen relevanten Konzentrationsbereich.
Die Untersuchungsbedingungen können im einzelnen dem Kapitel 14.2 (Seite 102)entnommen werden.

15.2 Eigenschaften der Folien

Alle drei Folien besitzen eine gute Resistenz gegenüber Säuren und Basen. Bei den beiden Hostaphanfolien findet keine nennenswerte Ausbreitung des Lösungstropfens statt. Nach dem Trocknen bleiben unregelmäßig geformte Salzkegel zurück, deren Durchmesser 1 - 2 mm nicht übersteigen. Demgegenüber verläuft der Lösungstropfen auf der Cellophanfolie und liefert nach dem Trocknungsvorgang einen Substanzfleck von wechselnder Gestalt. Dies beruht darauf, daß sich die Folie nach dem Auftropfen der Lösung zusammenzieht und Falten wirft, die auch nach dem Trocknen erhalten bleiben. Der Trocknungsprozeß - Verdunstung der Lösung an der Luft - dauert für die Cellophanfolie länger als für Milliporefilter. Bei den Hostaphanfolien nimmt der Verdunstungsprozeß des Lösungsmittels - bedingt durch das schlechte Ausbreitungsverhalten - eine sehr lange Zeit in Anspruch.

Da alle drei Folien zu dick sind, um direkt in die Küvette eingespannt werden zu können, habe ich quadratische Folienstücke (1.5 x 1.5 cm) ausgeschnitten und auf diese die Probenlösung aufgetragen. Nach dem Trocknen wurden die Proben zwischen zwei Mylarfolien gespannt und vermessen.

15.3 Auswertung und Diskussion

Das Untersuchungsergebnis für die beiden Hostaphanfolien konnte schon aus der Beschreibung des Ausbreitungsverhaltens abgeleitet werden. Sie sind für den hier betrachteten Verwendungszweck ungeeignet. Die in Tabelle 55 zusammengestellten Ausgleichsergebnisse zeigen das sehr eindrucksvoll. Für beide Folien werden Gütekoeffizienten berechnet, die ausnahmslos wesentlich größer als diejenigen sind, die mit Hilfe von Milliporefiltern erhalten werden. Sie können sogar mehr als 30 % betragen. Die Korrelationskoeffizienten liegen zwischen 0.9997 und 0.8831 und sind meistens recht klein.

Im Gegensatz zu den Hostaphanfolien ist die Cellophanfolie durchaus als Ausbreitungsunterlage geeignet. Für die Elemente Pb, Zn, Cu und Fe werden mit ihr Auswertungsparameter berechnet, die mit denen der Milliporefilter vergleichbar sind. Die Korrelationskoeffizienten sind für diese Elemente größer als 0.9998 und erreichen beim Fe sogar den sehr hohen Wert von 0.999996. Steigung und Ordinatenabschnitt stimmen dabei mit den Werten überein, die mit Milliporefiltern als Ausbreitungsunterlage erhalten werden. Treten jedoch stärkere Matrixeffekte auf, wie z.B. bei der Ba-Eichkurve, wird der Unterschied zwischen beiden Ausbreitungsunterlagen deutlicher. Für sie wird mit dem Milliporefilter ein Korrelationskoeffizient von 0.999925 erhalten; der der Cellophanfolie beträgt aber nur noch 0.9979. Entsprechendes gilt für den Gütekoeffizienten. Er beträgt beim Milliporefilter 1.22 % und bei der Cellophanfolie 4.51 %. Steigung und Ordinatenabschnitt weichen jetzt auch bei beiden Ausbreitungsunterlagen stärker voneinander ab. Die kleinere Steigung, die mit der Cellophanfolie erhalten wird, zeigt, daß Matrixeffekte für die schlechte Reproduzierbarkeit verantwortlich sind. Sie werden

Tabelle 55

Auswertungsergebnisse für verschiedene Ausbreitungsunterlagen

	a	s_a	b	s_b	r	g(%)
Milliporefilter						
Pb	1.0028	0.0056	-0.0037	0.0009	0.999953	0.67
Zn	3.421	0.014	0.0010	0.0023	0.999976	0.40
Cu	3.410	0.014	-0.0019	0.0023	0.999975	0.57
Fe	2.766	0.015	-0.0039	0.0025	0.999956	0.62
Ba	4.697	0.033	0.0101	0.0055	0.999925	1.22
Cellophan P 650						
Pb	1.028	0.011	-0.0009	0.0018	0.999834	1.38
Zn	3.412	0.026	0.0019	0.0043	0.999912	0.78
Cu	3.471	0.025	0.0007	0.0041	0.999924	0.76
Fe	2.7279	0.0044	-0.0020	0.0007	0.999996	0.29
Ba	3.64	0.14	0.061	0.023	0.997881	4.51
Hostaphan BN 100						
Pb	1.011	0.015	-0.0037	0.0025	0.9997	1.89
Zn	2.697	0.087	-0.004	0.015	0.9984	2.23
Cu	3.01	0.58	0.106	0.097	0.9480	25.96
Fe	3.131	0.051	0.0006	0.0085	0.9996	1.80
Ba	0.320	0.091	-0.003	0.015	0.8966	29.21
Hostaphan RN 250						
Pb	1.006	0.020	-0.0060	0.0034	0.9994	2.34
Zn	2.595	0.039	0.0115	0.0064	0.9997	1.64
Cu	3.91	0.23	-0.018	0.039	0.9946	6.02
Fe	3.097	0.046	0.0006	0.0076	0.9997	1.06
Ba	1.65	0.50	-0.022	0.084	0.8831	35.45

demnach beim Milliporefilter besser eliminiert. Nichtsdestoweniger überraschen die guten Ausgleichsergebnisse für die Cellophanfolie, zumal nach dem Auftropfen der Probenlösung stets eine beträchtliche Faltenbildung auftritt. Offensichtlich wird aber hierdurch das Auswertungsverhalten nur wenig beeinflußt.

Die Untersuchung zeigt, daß jede Unterlage für die Präparation der Proben mehr oder weniger gut geeignet ist, bei der eine hinreichend große Ausbreitung der Lösung stattfindet. Inwieweit Matrixeffekte eliminiert werden, hängt von der Größe des Substanzflecks und der Reproduzierbarkeit der Substanzverteilung auf der Oberfläche ab. Beim Milliporefilter werden die Matrixeffekte darüber hinaus auch noch dadurch vermindert, daß die Lösung in das Filter eindringt, wodurch sich die Substanz im Filter verteilt. Das Ausbreitungsverhalten in Milliporefiltern wird im nächsten Kapitel erörtert.

16 Ausbreitungsverhalten

16.1 Einführung

Beim Auftragen gefärbter Lösungen auf das Milliporefilter wird erkennbar, daß sich die Substanz nicht homogen im Filter verteilt, sondern in den randnahen Zonen des Substanzflecks anreichert. Mit steigender Konzentration der Probenlösung scheint der Konzentrationsgradient zwischen Zentrum und Ausbreitungsgrenze kleiner zu werden. Eine inhomogene Substanzverteilung im Filter führt aber zu einer Vergrößerung der Matrixeffekte. Zu ihrer Korrektur ist die Kenntnis des Ausbreitungsverhaltens notwendig. Es wurde deshalb eingehend untersucht. Die Ergebnisse werden im folgenden erörtert.

16.2 Arbeitsweise

Die Probenlösung wird in der üblichen Weise auf ein Milliporefilter aufgetragen und vermessen. Anschließend werden vom Filterzentrum ausgehend sukzessiv größere Filterbereiche ausgestanzt und die Intensitäten der Elemente in der verbleibenden Filterzone gemessen. Die Größe der Substanzflecken und die Durchmesser der ausgestanzten Filterbereiche wurden mit Hilfe einer Schublehre bestimmt. Letztere variierten zwischen 0.21 und 0.83 cm. Es wurden Intensitäten von Vorder- und Rückseite ausgewertet. Über die Zusammensetzung der untersuchten Lösungen gibt die Tabelle 56 Auskunft. Die Elemente Cd und Sb in der Lösung D wurden nicht in die Untersuchung einbezo-

Tabelle 56

Zusammensetzung der Probenlösungen in g/100ml

Lsg.	EL	Konz.	EL	Konz.	EL	Konz.	EL	Konz.	EL	Konz.	Konz. der Anionen*)
A	Ni	0.18	Co	0.18							0.20
B	Cu	0.50	Co	0.15							0.35
C	Ni	0.90	Co	0.18							0.59
D	Cd	0.30	Sr	0.30	Co	0.30	Ba	0.30	Sb	0.30	0.80

*) Zur Herstellung der Cd-Lösung wurde Cadmiumnitrat verwendet. Alle anderen Substanzen enthielten Chlorid als Anion.

gen. Bei den Elementen Sr, Cu, Ni, Co wurde die K_α-Linie, beim Ba die L_α-Linie vermessen. Als Zähler diente der F+S-Zähler.

16.3 Auswertung und Diskussion

Die Größe der Ausbreitungsflecken ist von Filter zu Filter verschieden. Deshalb ist es zweckmäßig, die gemessenen Intensitäten und die Durchmesser der ausgestanzten Filterbereiche zu normieren. Bezugswerte sind dabei die Durchmesser (D) des Substanzflecks und die vor Beginn des Ausstanzens daran gemessenen Intensitäten. Sie werden jeweils gleich 100 % gesetzt. Stanzt man also einen Filterbereich aus, der von der Größe des halben Durchmessers des Substanzflecks ist, so beträgt der relative prozentuale Durchmesser D = 50 %. Die für diesen Meßpunkt ermittelte Intensität des betreffenden Elements wird ebenfalls auf die Ausgangsintensität bezogen und wiederum in Prozent angegeben. Die so erhaltenen relativen prozentualen Intensitäten werden gegen den relativen prozentualen Durchmesser des ausgestanzten Filterbereichs aufgetragen und der funktionale Zusammenhang mit Hilfe eines Polynoms dritten Grades ermittelt. Die Abbildung 10 zeigt stellvertretend für die untersuchten Elemente den Polynomausgleich für die Elemente Co und Ni in der Lösung C. Der Schnittpunkt mit der Abszisse wird durch diese Funktionen selbst bestimmt; er liegt theoretisch bei D = 100 %, d.h. wenn der Durchmesser des ausgestanzten Filterbereichs gleich dem Durchmesser des Substanzflecks ist, muß die Intensität Null sein. Da hier mit Fehlern behaftete Meßwerte ausgeglichen werden, wird so gleichzeitig ein Kriterium geschaffen, das über die Zuverlässigkeit der Messungen Auskunft gibt. Aus jeder dieser Funktionen wird ein weiteres Polynom dritten Grades berechnet, das jetzt aber die Abhängigkeit der relativen Intensitäten von der ausgestanzten, relativen prozentualen Filterfläche A beschreibt. Diese Funktion ist wiederum nur für die beiden Elemente Co und Ni der Lösung C in der Abbildung 11 graphisch dargestellt. Die Abbildung enthält ferner die Änderung der Intensität (-dI/dA) in Abhängigkeit von der Flächengröße.

Wie aus der Abbildung 10 zu erkennen ist, beschreibt die

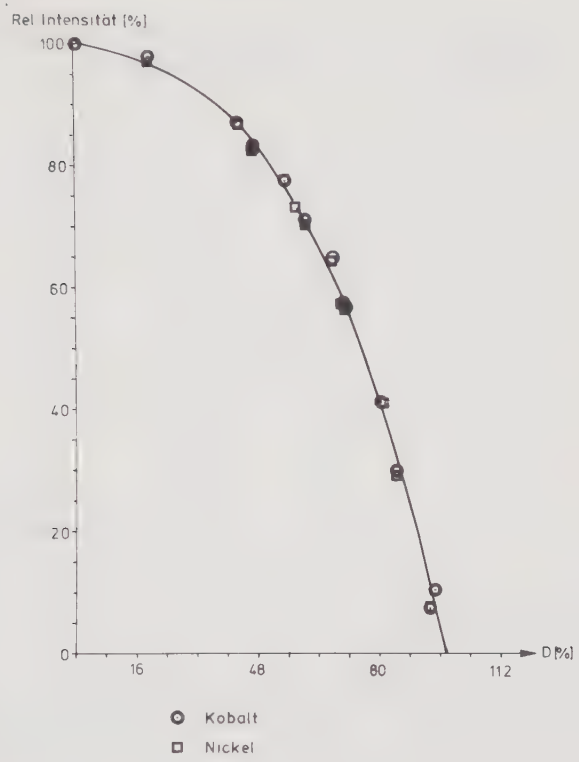

Abb. 10: Meßwerte und Polynomfunktion für die Elemente Ni und Co in der Lösung C. Die Polynomfunktionen sind für beide Elemente deckungsgleich. Sie beschreiben die relative Intensität als Funktion des relativen Durchmessers der ausgestanzten Filterfläche.

gewählten Polynomfunktion den Verlauf der Meßwerte außerordentlich gut. Die Meßwerte stammen dabei von verschiedenen Untersuchungsreihen. Offensichtlich erfolgt die Ausbreitung der Lösung im Filter vollkommen reproduzierbar, wenn dieselbe Lösung auf verschiedene Filter derselben Sorte aufgetragen wird. Eine Auftrennung der einzelnen Kationen ist nicht erkennbar.

Die hier dargestellten Zusammenhänge werden durch die Ergebnisse bei den anderen Lösungssystemen bestätigt. In der

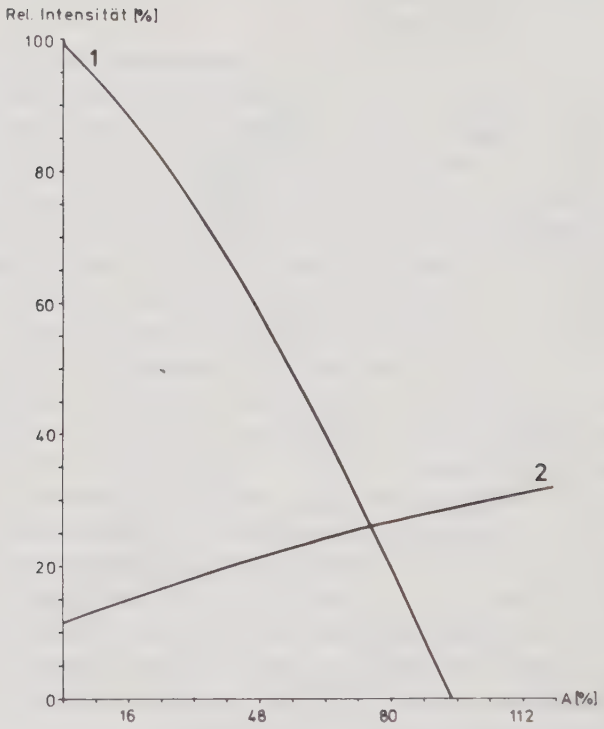

Abb. 11: Die Funktion 1 stellt die relative Intensität in Abhängigkeit von der ausgestanzten relativen Filterfläche (A) für die Elemente Ni und Co in der Lösung C dar. Sie ist für beide Elemente deckungsgleich. Die Funktion 2 zeigt die Änderung der Intensität in Abhängigkeit von der Filterfläche (- 20 dI/dA).

Tabelle 57 sind einige Daten zusammengestellt, die das Ausbreitungsverhalten der Elemente in den vier untersuchten Lösungen charakterisieren sollen. Es handelt sich dabei um die Ergebnisse, die durch Auswertung der Intensitäten der Filtervorderseiten gewonnen wurden. Es ist bemerkenswert, daß die Schnittpunkte der Polynomfunktionen mit der Abszisse (bei I = 0 %) bei allen Elementen sehr nahe am theoretischen Wert von 100 % liegen. Das zeigt, daß die Meßwerte sehr zuverlässig sind. Die geringen Abweichungen vom theoretischen

Tabelle 57

Daten zur Charakterisierung des Ausbreitungsverhaltens (Filtervorderseite)

Lsg.	El	Konz. g/100ml	Schnittpunkt D(%) bei I=0%	- dI / dA A= 0%	A=50%	A=100%	Grad.*)
A	Ni	0.18	101.2	0.350	0.932	1.589	4.54
	Co	0.18	101.6	0.351	0.909	1.591	4.53
B	Cu	0.50	104.1	0.312	0.882	1.390	4.46
	Co	0.15	104.8	0.347	0.862	1.343	3.87
C	Ni	0.90	97.3	0.579	1.091	1.482	2.56
	Co	0.18	97.3	0.579	1.091	1.477	2.55
D	Sr	0.30	101.6	0.677	0.977	1.167	1.72
	Co	0.30	101.6	0.683	1.011	1.070	1.57
	Ba	0.30	102.1	0.683	1.011	1.034	1.51

Schnittpunkt beruhen einmal auf der begrenzten Meßgenauigkeit und zum anderen darauf, daß der Substanzfleck nicht immer exakt kreisförmig ist. Durch die Einführung eines mittleren Durchmessers können die Fehler bei der Bestimmung der Fläche des Substanzflecks zwar vermindert, aber nicht völlig ausgeschaltet werden. Wie die Werte in der Tabelle 57 zeigen, ist generell ein Anstieg der relativen Intensität festzustellen, wenn man vom Zentrum (A=0%) zum Rande des Substanzflecks (A=100%) fortschreitet. Die an den Vorderseiten gewonnenen Ergebnisse zeigen, daß die Größe der Intensitätszunahme (Grad.; Tab. 57) an der Ausbreitungsgrenze von der Konzentration der Lösung abhängt.** So ist beim Auftragen verdünnter Lösungen (z.B. Lösung A) die an der Ausbreitungsgrenze beobachtete Intensität mehr als viermal so groß wie im Zentrum (Grad. = 4.53). Bei konzentrierteren Lösungen (z.B. Lösung C) ist der Intensitätsanstieg (Grad. = 2.55) deutlich kleiner. Bei der Probenlösung D, bei der die Gesamtkonzentration aller Ionen mehr als 2.0 g/100 ml beträgt, werden für die Elemente

*) Intensitätsgradient zwischen Zentrum (A=0%) und Ausbreitungsgrenze (A = 100 %).

**) Die Gesamtkonzentration aller Ionen beträgt in den Lösungen A,B,C und D 0.56, 1.00, 1.67 und 2.30 g/100 ml (siehe Tabelle 56).

Sr, Co und Ba nur noch Intensitätsgradienten von 1.72, 1.57 bzw. 1.51 ermittelt. Sie nehmen also mit steigender Wellenlänge der betrachteten Fluoreszenzlinie ab. Die Ursache hierfür sind Matrixeffekte, die mit zunehmender Substanzkonzentration größer werden und die natürlich die Intensität der Sr-Linie nicht so stark schwächen wie die der Ba-Linie.

Bei der Auswertung der Filterrückseiten wird für die Abhängigkeit der Intensität vom Durchmesser des ausgestanzten Filterbereichs eine Polynomfunktion ermittelt, die die Abszisse erst weit oberhalb von 100% schneidet, wie die D-Werte bei I=0% in der Tabelle 58 zeigen. So liegt beispielsweise beim Co in der Lösung A der Schnittpunkt bei D=118%. Das bedeutet, daß die Intensität einen endlichen Wert besitzt,

Tabelle 58

Daten zur Charakterisierung des Ausbreitungsverhaltens (Filterrückseite)

Lsg	EL	Konz.	Schnittpunkt	- dI / dA			Grad.*)
		g/100 ml	D(%) bei I=0%	A= 0%	A=50%	A=100%	
A	Ni	0.18	117.3	0.343	0.644	0.893	2.60
	Co	0.18	118.2	0.303	0.648	0.855	2.82
B	Cu	0.50	116.1	0.316	0.621	0.988	3.13
	Co	0.15	117.0	0.321	0.606	0.961	2.99
C	Ni	0.90	103.6	0.434	0.878	1.383	3.19
	Co	0.18	104.0	0.404	0.896	1.315	3.25
D	Sr	0.30	110.3	0.392	0.691	1.203	3.07
	Co	0.30	109.6	0.408	0.721	1.193	2.92
	Ba	0.30	110.2	0.498	0.734	1.095	2.20

wenn man einen Substanzfleck von der Größe ausschneidet, wie er sich auf der Rückseite abzeichnet und dann diese Filterseite vermißt. Gemessen wird dann noch die Fluoreszenzstrahlung, die von noch vorhandenen Substanzresten auf der Vorderseite des Filters stammt und die vom Filter nicht absor-

*) Intensitätsgradient zwischen Zentrum (A=0%) und Ausbreitungsgrenze (A = 100 %).

biert wurde. Indirekt wird hier nachgewiesen, daß die Substanzflecken auf der Vorderseite der Filter stets größer als auf der Rückseite sind, ein Befund, der einer experimentellen Nachprüfung standhält, wie eine in der Tabelle 59 zusammengestellte repräsentative Auswahl an Meßwerten belegt.

Tabelle 59

Vergleich von gemessenen Durchmessern für Vorder- und Rückseiten

Probe	Filterseite	gemessener Durchmesser (cm) bei der Lösung A	B	C	D
1	VS	0.993	0.965	0.993	1.008
1	RS	0.865	0.863	0.900	0.870
2	VS	0.993	0.985	0.993	1.020
2	RS	0.873	0.870	0.903	0.860

Die Intensitätsgradienten sind auf der Filterrückseite im Gegensatz zur Filtervorderseite bei allen Elementen stets in der gleichen Größenordnung, und zwar unabhängig von der Konzentration der Lösungen. Die Intensität ist dabei an der Ausbreitungsgrenze etwa dreimal so hoch wie im Zentrum. Lediglich beim Ba wird mit 2.2 ein etwas kleinerer Intensitätsgradient festgestellt. Die Ursache hierfür ist in der Absorption der langwelligen Ba-L_α-Linie durch das Milliporefilter zu sehen. Wird nämlich ein Filterbereich ausgestanzt, dessen Größe dem Substanzfleck auf der Filterrückseite entspricht, dann kann nur noch Fluoreszenzstrahlung ins Zählrohr gelangen, die von dem auf der Vorderseite noch verbliebenen Substanzrest stammt. Relativ langwellige Röntgenstrahlung, wie sie bei der L_α-Linie des Ba vorliegt, wird aber vom Milliporefilter viel stärker geschwächt als beispielsweise die der Co-K_α-Linie oder gar die der Sr-K_α-Linie. Der durch das Filter hervorgerufene Absorptionseffekt ist nicht nur von der Wellenlänge der Strahlung, sondern auch von der im Filter zurückgelegten Weglänge abhängig. Er wirkt sich deshalb

auf die an der Ausbreitungsgrenze bestimmten Intensitäten stärker aus als auf diejenigen, die im Zentrum gemessen werden.

Um die Größe dieses Absorptionseffektes abschätzen zu können, soll angenommen werden, daß die Fluoreszenzstrahlung des Ba im Mittel die halbe Filterdicke durchdringen muß. Legt man der Abschätzung die im nachfolgenden Kapitel 17 mitgeteilten Massenschwächungskoeffizienten für die Milliporefilter zugrunde, so ergibt eine Überschlagsrechnung, daß rund 25 % der Ba-Intensität vom Filter absorbiert wird. Korrigiert man den Intensitätsgradienten um diesen Absorptionseffekt, so vergrößert sich der ursprünglich zu 2.2 ermittelte Wert auf 2.9. Dieser Wert stimmt gut mit denjenigen überein, die für die Elemente Sr und Co erhalten werden.

Um die Ergebnisse für Vorder- und Rückseite besser vergleichen zu können, wurde mit Hilfe einer Iterationsprozedur für jede einzelne Meßreihe der experimentell bestimmte mittlere Durchmesser des Substanzflecks so korrigiert, daß die Polynomfunktionen für einen ausgestanzten Filterbereich von 100% tatsächlich eine Intensität von Null ($\pm$ 1.5 %) liefern. Anschließend wurden alle Meßreihen, bei denen dieselbe Probenlösung verwendet wurde, erneut zusammengefaßt und elementspezifisch ausgewertet. Die nach der Korrektur der Durchmesser erhaltenen Ergebnisse sind in der Tabelle 60 zusammengestellt. Siehe man einmal davon ab, daß jetzt alle Polynomfunktionen erwartungsgemäß die Abszisse sehr genau bei einem Durchmesser von etwa 100 % schneiden, so ergibt sich doch keine grundsätzliche Änderung gegenüber dem bisher Gesagten. Die Konzentrationsgradienten haben sich nur wenig geändert. Sie sind bei der Auswertung der Rückseiten etwas größer geworden als vor der Korrektur.

Die Wertung der Ergebnisse ist schwierig, da die gemessene Fluoreszenzstrahlung in allen Tiefen erzeugt und auf ihrem Weg zum Detektor durch das Filter nur wenig geschwächt wird, sofern sie nicht zu langwellig ist. Untersucht man also die Vorderseiten der Filter, so wird zwar die in den oberflächennahen Bereichen erzeugte Fluoreszenzstrahlung am wenigsten geschwächt, die Absorption durch das Filter ist aber zu gering,

Tabelle 60

Daten zur Charakterisierung des Ausbreitungsverhaltens (nach Iterationsprozedur)

Lsg.	EL	Konz. g/100 ml	Schnittpunkt D(%) bei I=0%	- dI / dA A= 0%	A=50%	A=100%	Grad.
Vorderseite							
A	Ni	0.18	101.2	0.350	0.932	1.589	4.54
	Co	0.18	101.6	0.351	0.909	1.591	4.53
B	Cu	0.50	99.5	0.344	1.021	1.587	4.61
	Co	0.15	100.2	0.383	0.995	1.526	3.98
C	Ni	0.90	99.6	0.560	1.010	1.510	2.52
	Co	0.18	99.6	0.561	1.013	1.403	2.50
D	Sr	0.30	99.3	0.713	1.035	1.255	1.76
	Co	0.30	99.3	0.716	1.067	1.131	1.58
	Ba	0.30	100.1	0.712	1.060	1.074	1.51
Rückseite							
A	Ni	0.18	99.6	0.475	1.037	1.421	2.99
	Co	0.18	100.3	0.440	1.035	1.362	3.10
B	Cu	0.50	99.7	0.389	0.992	1.611	4.14
	Co	0.15	100.5	0.388	0.967	1.565	4.03
C	Ni	0.90	99.9	0.462	0.987	1.535	3.32
	Co	0.18	100.2	0.435	1.004	1.462	3.36
D	Sr	0.30	101.3	0.447	0.924	1.514	3.39
	Co	0.30	100.7	0.472	0.955	1.500	3.18
	Ba	0.30	101.4	0.590	0.945	1.344	2.28

um zu verhindern, daß nicht auch - je nach Substanzverteilung - ein mehr oder weniger großer Anteil an Fluoreszenzstrahlung selbst von der Rückseite des Filters mitgemessen wird. Wesentlich ist in diesem Zusammenhang, daß unabhängig von der betrachteten Filterseite bei allen Probenlösungen eine Anreicherung der Substanz an der Ausbreitungsgrenze stattfindet. Ein weiteres wichtiges Resultat der Untersuchung läßt sich den beiden Abbildungen 10 und 11 und den in den

Tabellen (57,58,60) zusammengestellten Daten entnehmen. Sie zeigen, daß eine Trennung der Kationen während des Ausbreitungsvorganges offenbar nicht erfolgt. Um diesen Befund auch quantitativ zu überprüfen, wurden die aus den Intensitäten der Elemente gebildeten Intensitätsverhältnisse als Funktion des ausgestanzten Filterdurchmessers linear ausgeglichen. Da Co als einziges der hier untersuchten Elemente in allen vier Probenlösungen vorhanden war, wurde es als innerer Standard betrachtet,also seine Intensität als Bezugswert benutzt. Die berechneten Ausgleichsparameter sind der Tabelle 61 zu entnehmen. Es wurden dabei nur die Untersuchungsreihen ausgewertet, bei denen 4 oder 5 Meßpunkte vorlagen. Wie der Tabelle zu entnehmen ist, schwanken die Korrelationskoeffizienten für ein und dieselbe Probenlösung bei verschiedenen Meßreihen beträchtlich. Aus ihrer Größe ist zu entnehmen, daß zwischen dem Intensitätsverhältnis und dem ausgestanzten Filterbereich vielfach kein oder doch nur eine schwache Korrelation besteht. Die berechneten Steigungswerte a sind durchweg außerordentlich gering und oft kleiner als ihre Standardabweichung s_a. Die Ordinatenabschnitte b geben die

Tabelle 61

Intensitätsverhältnisse als Funktion des ausgestanzten Durchmessers

Lsg	EL	P	$V_{gem.}$	a	s_a	b	s_b	r
Vorderseite								
A	Ni	1	0.674	-0.0001	0.0001	0.678	0.005	-0.578
		2	0.673	-0.0003	0.0002	0.68	0.01	-0.716
B	Cu	1	3.74	-0.001	0.001	3.75	0.06	-0.260
		2	3.77	0.0001	0.0002	3.77	0.01	0.283
C	Ni	1	3.37	0.00007	0.0002	3.36	0.01	0.177
		2	3.31	0.0002	0.0001	3.311	0.008	0.672
D	Sr	1	0.707	-0.00002	0.00009	0.706	0.005	-0.140
		2	0.667	0.0002	0.0002	0.66	0.01	0.528
	Ba	1	1.273	0.0012	0.0008	1.25	0.04	0.620
		2	1.329	0.002	0.001	1.3	0.1	0.706

Tabelle 61

Lsg	EL	P	$V_{gem.}$	a	s_a	b	s_b	r
Rückseite								
A	Ni	1	0.693	-0.00018	0.00004	0.693	0.003	-0.914
		2	0.690	-0.00015	0.00007	0.690	0.004	-0.759
B	Cu	1	3.87	0.0001	0.0005	3.87	0.02	0.161
		2	3.88	-0.0010	0.0006	3.91	0.04	0.629
C	Ni	1	3.46	-0.0009	0.0004	3.45	0.02	-0.762
		2	3.42	-0.0001	0.0003	3.42	0.02	-0.187
D	Sr	1	0.744	0.0005	0.0002	0.73	0.02	0.734
		2	0.740	0.0003	0.0002	0.74	0.01	0.742
	Ba	1	1.08	-0.0002	0.0002	1.08	0.01	-0.464
		2	1.103	-0.00057	0.00006	1.105	0.004	-0.986

Man kann abschätzen, daß ein funktionaler Zusammenhang zwischen den Intensitätsverhältnissen und dem ausgestanzten Durchmesser mit mehr als 95 %iger Sicherheit dann besteht, wenn der Betrag des Korrelationskoeffizienten bei drei Freiheitsgraden (5 Meßpunkte) größer als 0.88 ist.

Werte für die Intensitätsverhältnisse an, die vor Beginn des Ausstanzens vorliegen. Sie stimmen mit den experimentell bestimmten Werten überein.

Daß die Substanz nicht nur in horizontaler, sondern auch in vertikaler Richtung inhomogen im Filter verteilt ist, kann den im Kapitel 10 diskutierten Ausgleichsergebnissen von Eichkurven entnommen werden, bei denen Vorder- und Rückseite ausgewertet wurde. Es stellte sich dabei heraus, daß die Vermessung der Vorderseiten stets größere Impulsraten liefert als die der Rückseiten. Aus dem aus den Intensitäten von Vorder- und Rückseite gebildeten Intensitätsverhältnis läßt sich für jedes Element eine "mittlere Eindringtiefe" x_m abschätzen. Sie kann wie folgt definiert werden:

$$I_p^{VS}(\lambda_i) = I_p^m(\lambda_i)\, e^{-\mu_p(\lambda_i)\, x_m/\sin\beta}$$

$$I_p^{RS}(\lambda_i) = I_p^m(\lambda_i)\, e^{-\mu_p(\lambda_i)(d-x_m)/\sin\beta}$$

$$\frac{I_P^{VS}(\lambda_i)}{I_P^{RS}(\lambda_i)} = \frac{e^{-\mu_P(\lambda_i)\, x_m/\sin\beta}}{e^{-\mu_P(\lambda_i)(d-x_m)/\sin\beta}} \qquad (6)$$

$$x_m = \frac{1}{2}\left(d - \frac{\sin\beta}{\mu_P(\lambda_i)} \ln \frac{I_P^{VS}(\lambda_i)}{I_P^{RS}(\lambda_i)}\right)$$

Dabei bedeutet:

$I_P^{VS}(\lambda_i)$ = Intensität der Fluoreszenzstrahlung des Elements i in der Probe P, die auf der Vorderseite VS des Filters gemessen wird

$I_P^{RS}(\lambda_i)$ = Intensität der Fluoreszenzstrahlung des Elements i in der Probe P, die auf der Rückseite RS des Filters gemessen wird

$I_P^{m}(\lambda_i)$ = Gesamtintensität der Fluoreszenzstrahlung des Elements i, die von einer Schicht in der Tiefe x_m in der Probe P erzeugt wird, in der sich die gesamte Substanz befindet

x_m = mittlere Eindringtiefe der Substanz

d = Filterdicke

$\mu_P(\lambda_i)$ = linearer Massenschwächungskoeffizient der Probe P, bei der Wellenlänge der Fluoreszenzstrahlung des Elements i

β = Winkel, unter dem die Fluoreszenzstrahlung beobachtet wird.

Der lineare Massenschächungskoeffizient der Probe setzt sich aus dem des Milliporefilters (siehe Kapitel 17) und denen der Elemente zusammen , die in der Probenlösung enthalten sind. In erster Näherung kann der Einfluß der Elemente in der Probenlösung vernachlässigt werden.

Die mittlere Eindringtiefe wurde bei allen Untersuchungen abgeschätzt, bei denen Impulsmessungen an Vorder- und Rückseite vorlagen, so z.B. beim Vergleich von Auswertungsverfahren (Kapitel 10) und bei der Untersuchung von Matrixeffekten (Kapitel 11). Die Ergebnisse stimmen in dem durch die

Untersuchungsbedingungen gesteckten Rahmen mit denjenigen überein, die stellvertretend für alle übrigen Resultate in der Tabelle 62 zusammengestellt sind. Es handelt sich dabei um die Mittelwerte der mittleren prozentualen Eindringtiefen für die Elemente Sr, Ni, Co und Ba, die aus den jeweiligen Meßreihen berechnet wurden, die zum Nachweis von Matrixeffekten dienten. Innerer Standard bei dieser Untersuchung war Ni.

Tabelle 62

Abschätzung der prozentualen Eindringtiefe anhand der Probenlösungen aus Kapitel 11

	Lösung 1		Lösung 2		Lösung 3	
EL	Ni	Sr	Ni	Co	Ni	Ba
$\bar{x}_m$ (%)	30.8	30.3	24.7	25.0	31.9	28.5
$s_{\bar{x}_m}$ (%)	1.2	9.3	1.0	1.1	0.8	0.5
a	-0.9	-15.2	0.3	-0.3	0.5	-2.0
s_a	3.1	22.6	2.6	2.8	2.0	1.1
b	31.3	39.4	24.5	25.2	31.6	29.7
s_b	2.3	16.6	1.9	2.0	1.5	0.8
r	-0.097	-0.232	0.044	-0.033	0.093	-0.517

Der Bezugswert ist die mittlere Dicke der Milliporefilter. Sie wird vom Hersteller mit (0.0135 $\pm$ 0.001 cm) angegeben. Auf eine homogene Substanzverteilung in vertikaler Ausbreitungsrichtung würden mittlere Eindringtiefen von etwa 50 % hinweisen. Die berechneten Eindringtiefen sind aber durchweg kleiner und betragen im Durchschnitt etwa 30 %. Tabelle 62 zeigt, daß bei derselben Lösung die mittleren Eindringtiefen für das betrachtete Element und den inneren Standard recht gut übereinstimmen. Dagegen werden bei verschiedenen Untersuchungsreihen manchmal etwas abweichende mittlere Eindringtiefen für dasselbe Element festgestellt. So beträgt die mittlere Eindringtiefe für Ni 30.8 % in Lösung 1, aber nur 24.7 % in Lösung 2. Die Ursachen für die Abweichungen sind einmal darin zu sehen, daß bei der Berechnung

der prozentualen Eindringtiefen mit einer mittleren Filterdicke gearbeitet wurde. Tatsächlich können die Filterhöhen aber um $\pm$ 7 % schwanken. Andererseits wurden Matrixeffekte nicht korrigiert, die durch die unterschiedliche Zusammensetzung der Lösungen hervorgerufen werden können. Um den Einfluß der Zusammensetzung der Probenlösungen auf die bei der Untersuchungsreihe berechneten mittleren Eindringtiefen abzuschätzen, habe ich diese gegen die Konzentration des Matrixelements in diesen Lösungen linear ausgeglichen (vergleiche dazu Kapitel 11). Die Parameter der Ausgleichsrechnung sind ebenfalls in der Tabelle 62 zusammengestellt. Sie zeigen, daß bei den hier diskutierten Untersuchungsreihen kein Zusammenhang zwischen den berechneten Eindringtiefen und der Zusammensetzung der Probenlösungen besteht. Offensichtlich sind für die beobachteten Abweichungen andere Fehlerquellen verantwortlich. Neben den bereits erwähnten Schwankungen der mittleren Filterdicke kommen dafür auch die Fehler in Frage, die bei der Berechnung selbst auftreten. Sie sind aufgrund des geringen Absorptionsvermögens des Milliporefilters bei kurzwelligen Fluoreszenzlinien beträchtlich, wie man aus der Standardabweichung der mittleren Eindringtiefe von $s_{\bar{x}_m} = 9.3$ % und aus den recht großen Standardabweichungen der Ausgleichsparameter (s_a und s_b), die für das Element Sr berechnet werden, erkennt.

Die Untersuchung hat gezeigt, daß die Substanz sowohl in vertikaler als auch in horizontaler Richtung inhomogen im Filter verteilt ist. An der Ausbreitungsgrenze des Substanzflecks findet stets eine Anreicherung der Substanz statt. Ihr Ausmaß ist von der Gesamtkonzentration der Ionen in der Lösung abhängig. Darüber hinaus nimmt die Substanzkonzentration mit zunehmender Eindringtiefe ab, wie die Intensitätsmessungen an Vorder- und Rückseite zeigen.

Jede Anreicherung von Substanz in bestimmten Filterbereichen führt zu einer Vergrößerung der Matrixeffekte. Sie sind, wie schon mehrfach nachgewiesen wurde, stets gegenwärtig, obgleich ihre Größe bei richtiger Anwendung der Milliporefilter-Technik vergleichsweise gering gehalten werden kann. Kennt man das Ausbreitungsverhalten der Lösung im Filter, können Matrixkor-

rekturen angebracht werden, die eine hohe Genauigkeit der Analysenergebnisse gewährleisten. Oft ist es dann schon mit einfachen Modellen möglich, die Genauigkeit von Analysenergebnissen deutlich zu verbessern und systematischen matrixbedingten Analysenfehlern vorzubeugen. So führen Matrixkorrekturen, denen die Annahme zugrunde liegt, daß sich die Substanz in einem durch die Größe des Substanzflecks abgegrenzten zylindrischen Filterbereich völlig homogen verteilt, zu guten Korrekturergebnissen. Eine Verbesserung dieses Verfahrens, das die inhomogene Substanzverteilung teilweise berücksichtigt, beruht darauf, durch Einführung eines effektiven Durchmessers das Ausbreitungsvolumen künstlich zu verkleinern. Dieser effektive Durchmesser kann empirisch ermittelt werden, wie dies im Kapitel 19 gezeigt wird; er kann aber auch über die Intensitätsanteile definiert werden, die innerer und äußerer Filterbereich zur Gesamtintensität beisteuern. Bei Analysen liegen oft Konzentrationsverhältnisse vor, wie sie in Lösung A oder B angetroffen werden. Die Untersuchungsergebnisse für diese Lösungen zeigen, daß 50 % der Gesamtintensität von nur 30 bis 35 % der gesamten vom Substanzfleck abgegrenzten Fläche geliefert werden. Nimmt man an, daß im gesamten Filterbereich die gleiche mittlere Substanzkonzentration vorliegt, wie in dieser Randzone, so errechnet sich ein effektiver Durchmesser, der etwa 85 % des gemessenen beträgt. Die inhomogene Verteilung in vertikaler Richtung ist dabei noch nicht berücksichtigt. Selbstverständlich wäre es in jedem Fall besser, dem tatsächlichen Ausbreitungsverhalten Rechnung zu tragen. Dazu müßte das Ausbreitungsverhalten allerdings noch genauer studiert werden. Dies und die dann anfallenden Korrekturrechnungen sind jedoch äußerst aufwendig, so daß semiempirische Verfahren vorzuziehen sind.

17 Ermittlung von Massenschwächungskoeffizienten für Milliporefilter

17.1 Einführung

Die rechnerische Korrektur von Matrixeffekten setzt unter anderem die Kenntnis des Massenschwächungskoeffizienten für das Milliporefilter voraus. Ist die chemische Zusammensetzung der Filter bekannt, lassen sie sich berechnen. Laut Herstellerangabe bestehen Milliporefilter aus gemischten Celluloseestern. Bei Matrixkorrekturen, die ich im Rahmen meiner Diplomarbeit ausgeführt habe, war ich davon ausgegangen, daß es ausreichend ist, nur die Hauptbestandteile des Filters zu berücksichtigen, wobei ich annahm, daß die Zusammensetzung des Filters ähnlich der von Cellulose ist. Das ist aber nicht der Fall, wie die Ergebnisse der C,H,N-Analyse*) zeigen. Man muß auch davon ausgehen, daß die Milliporefilter Elemente enthalten, die eine relativ hohe Ordnungszahl besitzen, so z.B. Ca, das in röntgenfluoreszenzanalytisch nachweisbaren Mengen vorhanden ist. Deshalb mußten die Massenschwächungskoeffizienten für die Filter experimentell bestimmt werden.

17.2 Theoretische Zusammenhänge

Die Änderung der Intensität von Röntgenstrahlung ist proportional der Weglänge, die sie im Medium zurücklegt. Der Proportionalitätsfaktor ist der lineare Massenschwächungskoeffizient. Er ist von der Wellenlänge der Strahlung abhängig. Kennt man umgekehrt Dichte, Schichtdicke und die durch die Absorptionswirkung des Filters hervorgerufene Intensitätsänderung, so kann der Massenschwächungskoeffizient des Filters für die betrachtete Strahlung berechnet werden (siehe dazu Seite 126, Verfahren 1). Die Schwächung der Röntgenstrahlung ist aus den Intensitäten zugänglich, die vor und nach dem Auflegen eines Milliporefilters auf eine Probe ge-

*) Für reine Cellulose läßt sich folgende Zusammensetzung berechnen: 49.34 % O, 44,45 % C, 6.22 % H. Die C,H,N-Analyse liefert folgende Gehalte: 8.12 % N, 30.90 % C, 6.22 % H.

messen werden. Durch das Filter wird aber nicht nur die betrachtete Fluoreszenzstrahlung, sondern auch die für ihre Erzeugung verantwortliche Primärstrahlung der Röhre geschwächt. Die beobachtete Intensitätsänderung ist damit sowohl der direkten Absorption der Fluoreszenzstrahlung durch das Filter, als auch der Verringerung der Anzahl primär erzeugter Fluoreszenzquanten zuzuschreiben. Aufgrund der Dicke und der Zusammensetzung der Filter ist seine Absorptionswirkung auf die Primärstrahlung und die damit verbundene Änderung der Fluoreszenzintensität nur im langwelligen Bereich von Bedeutung. Diese Fehlerquelle läßt sich ausschalten, wenn man die Änderung des Intensitätsverhältnisses von Linienpaaren, die zur selben Absorptionskante gehören - wie z.B. die K_α- und die K_β-Linie - zur Berechnung der Massenschwächungskoeffizienten heranzieht (siehe dazu Seite 127, Verfahren 2). Da das Intensitätsverhältnis eines solchen Linienpaares konstant ist, beruht die Änderung des Intensitätsverhältnisses ausschließlich auf der Absorption des Filters. Allerdings sind signifikante Änderungen des Intensitätsverhältnisses nur bei hinreichend langwelligen Fluoreszenzlinien zu erwarten. Das Verfahren setzt die Kenntnis der Wellenlängenabhängigkeit der Massenschwächungskoeffizienten voraus.

Aus den oben beschriebenen Überlegungen lassen sich folgende Zusammenhänge herleiten:

$$I_P(\lambda_i) = I_P^m(\lambda_i)\, e^{-\mu_P(\lambda_i)\, x_m/\sin\beta} \qquad (7)$$

$$I_{P,MP}(\lambda_i) = I_{P,MP}^m(\lambda_i)\, e^{-(\mu_P(\lambda_i)\, x_m + \mu_{MP}(\lambda_i)\, d)/\sin\beta} \qquad (8)$$

Hierbei bedeuten:

$I_P(\lambda_i)$ = Intensität der Fluoreszenzstrahlung des Elements i in der Probe P

$I_{P,MP}(\lambda_i)$ = Intensität der Fluoreszenzstrahlung des Elements i in der Probe P nach der Schwächung durch das Milliporefilter MP

$I_P^m(\lambda_i)$ = Intensität der in einer mittleren Schichtdicke x_m in der Probe P erzeugten Fluoreszenzstrahlung des Elements i.

$I_{P,MP}^m(\lambda_i)$ = Intensität der in einer mittleren Schichtdicke x_m in der Probe P erzeugten Fluoreszenzstrahlung des Elements i, nachdem ein Milliporefilter MP auf die Probe aufgelegt wurde.

$\mu_{MP}(\lambda_i)$ = linearer Massenschwächungskoeffizient des Milliporefilters MP für die Fluoreszenzstrahlung des Elements i.

Die anderen Symbole sind bereits erläutert (siehe dazu Seite 14 und Seite 120) bzw. können der Abbildung12 entnommen werden.

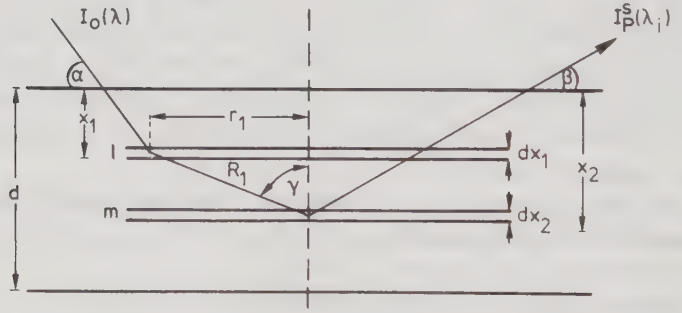

Abb.12: Ermittlung des Massenschwächungskoeffizienten durch Absorptionsmessung an Milliporefiltern.

Verfahren 1

Unter der Annahme, daß sich die Intensität der in der Probe primär erzeugten Fluoreszenzstrahlung durch das Auflegen des Milliporefilters nicht ändert, also

$$I_P^m(\lambda_i) = I_{P,MP}^m(\lambda_i)$$

ist, folgt unmittelbar aus den Gleichungen 7 und 8 die Glei-

chung 9.

$$\mu_{MP}(\lambda_i) = \frac{\sin \beta}{d} \ln \frac{I_P(\lambda_i)}{I_{P,MP}(\lambda_i)} \qquad (9)$$

Verfahren 2

Verfahren 2 berücksichtigt, daß die Intensität der in der Probe primär erzeugten Fluoreszenzstrahlung geringer wird, wenn man auf die Probe ein Milliporefilter legt. In diesem Falle gilt

$$I_P^m(\lambda_i) \neq I_{P,MP}^m(\lambda_i)$$

Für die Fluoreszenzlinie "a" des Elements i lassen sich aus den Gleichungen 7 und 8 folgende Beziehungen ableiten

$$I_P(\lambda_{i,a}) = I_P^m(\lambda_{i,a})\, e^{-\mu_P(\lambda_{i,a})\, x_m/\sin\beta} \qquad (10)$$

$$I_{P,MP}(\lambda_{i,a}) = I_{P,MP}^m(\lambda_{i,a})\, e^{-(\mu_P(\lambda_{i,a})\, x_m + \mu_{MP}(\lambda_{i,a})d)/\sin\beta} \qquad (11)$$

Zwei analoge Gleichungen lassen sich auch für die Linie "b", die zur selben Absorptionskante wie die Linie "a" gehört, aufstellen. Mit

$$I_P^m(\lambda_{i,a}) \,/\, I_P^m(\lambda_{i,b}) = I_{P,MP}^m(\lambda_{i,a}) / I_{P,MP}^m(\lambda_{i,b})$$

folgt

$$\frac{I_P(\lambda_{i,a})}{I_P(\lambda_{i,b})} \cdot \frac{I_{P,MP}(\lambda_{i,b})}{I_{P,MP}(\lambda_{i,a})} = \frac{e^{-\mu_{MP}(\lambda_{i,b})\, d/\sin\beta}}{e^{-\mu_{MP}(\lambda_{i,a})\, d/\sin\beta}}$$

$$= e^{(\mu_{MP}(\lambda_{i,a}) - \mu_{MP}(\lambda_{i,b}))\, d/\sin\beta}$$

$$\Delta\mu = \frac{\sin\beta}{d} \ln \frac{I_P(\lambda_{i,a})}{I_P(\lambda_{i,b})} \cdot \frac{I_{P,MP}(\lambda_{i,a})}{I_{P,MP}(\lambda_{i,a})} \qquad (12)$$

$\Delta\mu$ ist die Differenz der linearen Massenschwächungskoeffizienten des Filters für die Wellenlängen der beiden Linien. Mit Hilfe der Gleichungen

$$\mu = C\ \lambda^n$$

$$d\mu = n\ C\lambda^{n-1}\ d\lambda$$

$$\mu^*(\lambda) = \mu\ (\lambda)\ /\rho$$

läßt sich der Massenschwächungskoeffizient $\mu^*(\lambda)$ berechnen. Dabei ist C eine Konstante und ρ die Dichte des Millipore-filters.

17.3 Arbeitsweise

Auf ein Milliporefilter wird eine Lösung aufgetropft, deren Zusammensetzung so gewählt wurde, daß die Fluoreszenzlinien der in ihr enthaltenen Elemente einen Bereich von 0.5 Å bis 3 Å erfassen. Nachdem die Intensitäten ihrer Fluoreszenzlinien bestimmt wurden, wird auf dieses Filter ein zweites, nicht mit Substanz getränktes Filter gelegt. Anschließend werden die Intensitäten erneut gemessen. Aus ihrer Schwächung können mit Hilfe der mittleren Dichte, des Durchmessers und dem Gewicht des Filters die Massenschwächungskoeffizienten für verschiedene Wellenlängen berechnet werden.

Die Elemente, ihre Meßlinien und deren Wellenlänge können der Tabelle 63 entnommen werden. Ihre Konzentration betrug jeweils 0.3 g/100 ml. Zur Intensitätsmessung wurde der F+S-Zähler verwendet.

17.4 Auswertung und Diskussion

Die Tabelle 63 enthält die nach dem Verfahren 1 und 2 experimentell bestimmten Massenschwächungskoeffizienten für die von mir verwendeten Milliporefilter. Es handelt sich dabei jeweils um die Mittelwerte zweier Meßreihen, die nach beiden Berechnungsverfahren ausgewertet wurden. Das Verfahren 2 setzt die Kenntnis der Wellenlängenabhängigkeit der Massenschwächungskoeffizienten voraus. Sie wurde aus den nach Verfahren 1 berechneten Werten zu $\lambda^{2.8}$ ermittelt. Genau genommen ist die Wellenlängenabhängigkeit der Massenschwächungskoeffizien-

Tabelle 63

Massenschwächungskoeffizienten (cm^2/g) der Milliporematrix

EL	Linie	λ(Å)	Massenschwächungskoeffizienten Verf. 1	Verf. 2	Mittelwert
Cd	K_α	0.536	1.0	--	1.0
Sr	K_β	0.783	1.4	--	1.4
Sr	K_α	0.877	1.4	--	1.4
Co	K_β	1.621	11.2	--	11.2
Co	K_α	1.791	14.0	11.2	12.6
Ba	$L_{\beta 1}$	2.567	51.2	44.4	47.8
Ba	$L_{\alpha 1}$	2.776	62.5	55.1	58.8
Sb	$L_{\beta 2}$	3.023	77.3	73.5	73.5
Sb	$L_{\alpha 1}$	3.226	91.4	87.9	87.9

ten vom Ausgleichsbereich abhängig. Das liegt daran, daß sich der Massenschwächungskoeffizient additiv aus dem Streukoeffizienten und dem photoelektrischen Absorptionskoeffizienten zusammensetzt, der Streukoeffizient aber weniger stark von der Wellenlänge abhängt als der photoelektrische Absorptionskoeffizient und sein Beitrag bei kurzwelliger Strahlung überwiegt. Experimentell findet man deshalb eine Wellenlängenabhängigkeit von $\lambda^{2.8}$ für den gesamten Untersuchungsbereich und eine solche von $\lambda^{3.2}$ für den Wellenlängenbereich von 1.7 bis 3.2 Å.

Wie die Tabelle 63 zeigt, liefern beide Verfahren in dem durch die Meßgenauigkeit gesteckten Rahmen übereinstimmende Massenschwächungskoeffizienten, wobei die nach Verfahren 2 berechneten Werte durchweg etwas niedriger sind. Im kurzwelligen Bereich liefert das Verfahren 2 keine zuverlässigen Werte. Die letzte Spalte in der Tabelle (63) enthält die Mittelwerte, die aus den nach beiden Verfahren berechneten Massenschwächungskoeffizienten gebildet wurden. Im langwelligen Bereich ($\lambda \geq 3.0$ Å) ist dabei den nach Verfahren 2 berechneten Werten der Vorzug gegeben worden. Die experimentell ermittelten Massenschwächungskoeffizienten liegen in der für

Milliporefilter zu erwartenden Größenordnung, wie ein Vergleich mit den für das Element Sauerstoff, das Hauptbestandteil von Cellulose ist, in Tabellen (27, 28) angegebenen Werten zeigt.

Die Kenntnis der Massenschwächungskoeffizienten des Milliporefilters ist notwendig, um die Absorption von Fluoreszenzstrahlung durch das Filter berüchsichtigen zu können. In diesem Zusammenhang soll hier lediglich auf die Berechnung der mittleren Eindringtiefe (Kapitel 16) und auf die Korrektur von Matrixeffekten (Kapitel 19) hingewiesen werden, bei denen die Absorptionseffekte des Filters von großer Bedeutung sind.

18 Ermittlung der Intensitätsverteilung der Chromröhre

18.1 Einführung

Zur Korrektur von Matrixeffekten werden zwei verschiedene Verfahren angewendet:

a. Regressionsmethoden, die mit Hilfe experimentell bestimmter Koeffizienten die Wechselwirkung der Elemente untereinander berücksichtigen.

b. Die sogenannte "Fundamental Parameter-Methode", die mit Hilfe grundlegender Parameter, nämlich
   1. Röhrenspektrum
   2. Massenschwächungskoeffizienten
   3. Fluoreszenzausbeute
   die Intensitäten der einzelnen Komponenten in der Probe zu berechnen gestattet. Durch einen Vergleich der berechneten mit den gemessenen Intensitäten ist es auf iterativem Wege möglich, Matrixeffekte zu korrigieren und die Zusammensetzung der Probe zu bestimmen.

Während die Regressionsmethoden nur in einem begrenzten Konzentrationsbereich, der durch die Zusammensetzung der Referenzproben bestimmt wird, erfolgreich angewendet werden können, bestehen diese Einschränkungen für die Fundamental Parameter-Methode nicht. Allerdings liefert sie noch nicht die hohen Genauigkeiten, durch die sich die Regressionsmethoden auszeichnen. Die Ursachen hierfür sind keineswegs prizipieller Art, sondern in der gegenwärtig noch vorhandenen ungenügenden Kenntnis der in die Rechnung eingehenden Parameter zu sehen. So sind die Massenschwächungskoeffizienten und die Fluoreszenzquantenausbeuten der Elemente nur auf etwa $\pm$ 5 % genau bekannt. Zudem ist die Ermittlung der relativen Intensitätsverteilung für das Röhrenspektrum schwierig und die Übernahme von Literaturspektren von begrenztem Wert, da Röhren gleichen Anodenmaterials nicht notwendigerweise auch dieselbe Intensitätsverteilung besitzen müssen. Absorptionseffekte im Röhrenfenster und im Anodenmaterial bestimmen maßgeblich die Form des Spektrums. Zudem ändert sich die Intensitätsverteilung der Röhre mit ihrem Alter. Ich habe deshalb die Intensitätsver-

teilung der von mir verwendeten Chromröhre bestimmt. Dazu wurde das Röhrenspektrum an einer Probe aus Elementen niedriger Ordnungszahl gestreut und aus dem Streuspektrum die Intensitätsverteilung berechnet.

18.2 Beschreibung des kontinuierlichen Spektrums in der Literatur

Röntgenstrahlung entsteht, wenn schnelle Elektronen in einem Medium abgebremst werden. Lenkt man schnelle Elektronen auf eine Anode, so wird nur ein kleiner Teil von ihnen - ungefähr 0.5 bis 1.0 % - im Anodenmaterial unelastisch gestreut. Er liefert das kontinuierliche Spektrum, das sogenannte Bremsspektrum. Der größte Teil der auf die Anode auftreffenden Elektronen dringt gar nicht erst in die Anode ein, sondern wird direkt zurückgestreut (äußere Streuung) oder verliert seine Energie bei Zusammenstößen mit den äußeren Elektronen der Atome, die sich an der Oberfläche der Anode befinden. Zusammenstöße zwischen schnellen Elektronen und Elektronen der inneren Schalen der Atome sind in erster Linie für die charakteristische Röhrenstrahlung verantwortlich*). Sie ist dem kontinuierlichen Spektrum überlagert.

Aus dem Gesagten folgt, daß das Bremsspektrum eine scharfe kurzwellige Grenze besitzt, die durch die Energie der Elektronen bestimmt wird. Die spektrale Intensitätsverteilung des kontinuierlichen Spektrums folgt aus der Wahrscheinlichkeit, mit der ein bestimmter Energiebetrag von dem in das Anodenmaterial eindringenden Elektron bei der Wechselwirkung mit den Atomen abgegeben wird. Sie konnte erstmals 1924 von KRAMERS (29,30) richtig vorausgesagt werden:

$$I_{(\lambda)} = KiZ \left(\frac{\lambda}{\lambda_o} - 1\right) \frac{1}{\lambda^2} \qquad \begin{array}{l} K = \text{Konstante} \\ i = \text{Röhrenstrom} \\ Z = \text{Ordnungszahl des Anodenmaterials} \end{array} \qquad (13)$$

Seine Formel beschreibt ein Spektrum, das frei von Absorptionseffekten ist. Sie unterscheidet sich von der von KULENKAMPFF (31) aus experimentellen Befunden abgeleiteten Glei-

*) Ein Teil des charakteristischen Röhrenspektrums wird vom eigenen Bremsspektrum erzeugt.

chung nur durch ein Korrekturglied, das den steilen Intensitätsabfall in der Nähe der kurzwelligen Grenze des Kontinuums berücksichtigt. Obwohl die von KRAMERS abgeleitete Formel eine Reihe von Vernachlässigungen enthält, gibt sie die Zusammenhänge im großen und ganzen richtig wieder. Seine Theorie wurde von WENTZEL (in 29: 32) verbessert.

Weder die KRAMERS'sche noch die KULENKAMPFF'sche Formel kann direkt für die Berechnung von Intensitäten nach der Fundamental Parameter Methode verwendet werden. Zum einen liefern sie Röhrenspektren, bei denen die Absorption der Röntgenstrahlung im Anodenmaterial und im Röhrenfenster nicht berücksichtigt wird, zum anderen wird die charakteristische Strahlung vernachlässigt. Da es mühevoll und bei vielen kommerziellen Spektrometern gar nicht möglich ist, das Röhrenspektrum direkt zu messen, wurden anfangs Näherungsmethoden vorgeschlagen, mit denen die relative Intensitätsverteilung zugänglich gemacht werden sollte; so z.B. die Streuung des Röhrenspektrums an einer Probe mit "leichter" Matrix (33). Eine andere Möglichkeit bietet die Modifizierung der KRAMERS-Formel. Hierbei werden Absorptionseffekte im Anodenmaterial und im Röhrenfenster nachträglich berücksichtigt. CASTELLANO und RIVERO (34) haben diese Methode zur Korrektur von Untergrundstrahlung bei der Intensitätsmessung erfolgreich angewendet. Sie sollte bei Berücksichtigung der charakteristischen Röhrenstrahlung auch für die Berechnung von Intensitäten brauchbar sein. Von GILFRICH/BIRKS (35) stammen die ersten systematischen Untersuchungen an gemessenen Röhrenspektren. Die von ihnen publizierten Spektralverteilungen sind den Näherungsmethoden überlegen und haben sicherlich nicht unwesentlich zur Verbreitung der Fundamental Parameter-Methode beigetragen. Sie lenken zur Bestimmung der Intensitätsverteilung die Röhrenstrahlung direkt auf einen Analysatorkristall und messen die Intensität in Abhängigkeit vom Reflexionswinkel mit einem Durchflußzähler. LOOMIS/KEITH (36) gelang es, mit einem energiedispersen Spektrometer das Röhrenspektrum direkt zu messen. Sie verwenden dabei einen Li/Si-Halbleiterdetektor, der sich durch hohe Empfindlichkeit im gesamten von ihnen gewählten Meßbereich auszeichnet. Die von ihnen ge-

fundene Intensitätsverteilung stimmt recht gut mit der überein, die BROWN/GILFRICH/PECKERAR (37) unter vergleichbaren Untersuchungsbedingungen mit einem Kristallspektrometer ermittelt haben.

18.3 Schwierigkeiten bei der Auswertung von Streuspektren

Die an Streuspektren gemessene Intensitätsverteilung weicht beträchtlich von der tatsächlichen Intensitätsverteilung des Röhrenspektrums ab. Eine Ursache liegt darin, daß die Probe die eindringende Strahlung nicht nur streut, sondern auch absorbiert. Die Stärke der Absorption wird von ihrer Zusammensetzung und von der Wellenlänge der Strahlung bestimmt. Des weiteren tritt beim Streuvorgang sowohl modifizierte als auch nicht modifizierte Streustrahlung auf. Dadurch wird ebenfalls die Intensitätsverteilung verfälscht. Der Anteil an modifizierter, sog. COMPTON-Streustrahlung ist um so größer, je kleiner die Wellenlänge und je niedriger die mittlere Ordnungszahl des Streuobjektes ist. Während die Intensität der COMPTON-Streustrahlung von der Wellenlänge und vom Streumedium abhängt, wird die durch den COMPTON-Effekt hervorgerufene Änderung der Wellenlänge vom Winkel bestimmt, unter dem die Streustrahlung beobachtet wird. Infolge der Divergenz der Röhrenstrahlung und des Auftretens von Mehrfachstreuprozessen wird jedoch keine zweite, um einen genau definierten Betrag verschobene "COMPTON-Linie" erhalten, sondern die Intensität der COMPTON-Streustrahlung verteilt sich kontinuierlich über einen gewissen Wellenlängenbereich ("COMPTON-Berg"). Die Korrekturen von Absorption und Streuung werden dadurch erschwert, daß die Massenschwächungs- und die Massenstreukoeffizienten für Elemente mit niedrigen Ordnungszahlen nicht sehr genau bekannt sind.

Zur Berechnung des Röhrenspektrums aus dem gemessenen Streuspektrum wurde ein Formalismus übernommen, den EBEL/EBEL (38) für die Röntgenstreuanalyse von Paraffinen entwickelt haben. Es mußte allerdings dabei berücksichtigt werden, daß ein Teil der Röhrenstrahlung bei der Streuung modifiziert wird und dann nicht mehr in das durch das Auflösungsvermögen von Kollimator und Kristall abgegrenzte Wellenlängenintervall fällt.

Insbesondere im kurzwelligen Bereich treten Streuvorgänge, die zu inkohärenter Strahlung führen, in erheblichem Umfang auf und führen zu einem Intensitätsverlust an Streustrahlung für die betrachtete Wellenlänge. Berücksichtigt man die endliche Schichtdicke d der Streuobjekte bei der Berechnung, so läßt sich der Zusammenhang zwischen der Intensität der Röhrenstrahlung $I_o(\lambda)$ und der Streustrahlung $I_s(\lambda)$ bei Vernachlässigung tertiärer Streueffekte durch folgende Beziehung beschreiben:

$$I_o(\lambda) = I_s(\lambda)\cdot K\cdot B\left[(1-e^{-B\mu_p(\lambda)d})\left(A\,\frac{\sigma_p(\lambda)}{\mu_p(\lambda)}\right)+C\cdot\right.$$

$$\left.\frac{3}{8}\cdot\frac{\sigma_p^k(\lambda)^2+2\sigma_p^k(\lambda)\cdot\sigma_p^i(\lambda)-\sigma_p^i(\lambda)^2}{\mu_p(\lambda)^2}\right]^{-1} \qquad (14)$$

$A = \frac{1+\cos^2\varnothing}{2}$ (Polarisationsfaktor)

$B = 1/\sin\alpha + 1/\sin\beta$

$C = \sin\beta\cdot\ln(1+1/\sin\beta) + \sin\alpha\cdot\ln(1+1/\sin\alpha)$

Es bedeuten:

$\varnothing$ = Winkel, unter dem die Streustrahlung beobachtet wird

$\delta_p(\lambda)$ = linearer Massenstreukoeffizient der Probe P

$\delta_p^k(\lambda)$ = linearer Massenstreukoeffizient der Probe P für kohärente Streuung

$\delta_p^i(\lambda)$ = linearer Massenstreukoeffizient der Probe P für inkohärente Streuung

Die anderen Symbole wurden bereits erläutert (Abkürzungsverzeichnis, Seite 193).

Die Dispersion der Strahlung durch den Analysatorkristall beruht auf der Interferenz von kohärent gestreuter Strahlung. Das Reflexionsvermögen des Kristalls hängt von der Wellenlänge der Strahlung ab und wird u.a. von den atomaren Streufaktoren bestimmt. Sie werden im allgemeinen mit steigendem $\sin\Theta/\lambda$ kleiner. Bei der spektralen Zerlegung des Spektrums ist jedoch der wichtigste, die Streuintensität bestimmende Ausdruck $\sin\Theta/\lambda$ für alle Wellenlängen konstant. Deshalb darf erwartet werden, daß die Strahlung im gesamten Wellenlängenbereich in etwa gleich gut reflektiert wird. Aus diesem Grunde wurde auf eine Bestimmung des Reflexionsvermögens des

Analysatorkristalls verzichtet.

Bei der Dispersion der Röntgenstrahlung kommt es zu einer Überlagerung von verschiedenen Beugungsordnungen und somit zu einer Verfälschung der Intensitätsverteilung des Röhrenspektrums. Der Einfluß der Beugungsordnungen auf das Spektrum konnte empirisch korrigiert werden. Dazu wurden für verschiedene K_α-Linien, die im Bereich von 0.5 - 1.0 Å lagen, die Intensitäten in erster und zweiter Beugungsordnung gemessen und daraus eine Korrekturfunktion abgeleitet.

Aus den Intensitätsverteilungen, die beim gleichen Streuobjekt mit verschiedenen Zählern registriert werden, ist erkennbar, daß durch ihre unterschiedliche spektrale Empfindlichkeit eine Verzeichnung der Spektren stattfindet. Die Detektoreffizienz ist aus dem Aufbau der Zähler und ihrer Anordnung in der Apparatur berechnet worden. Vernachlässigt wurde hingegen das Auftreten von Escape-Peaks. Sie sind bei den verwendeten Zählrohren in dem hier betrachteten Wellenlängenbereich von untergeordneter Bedeutung.

18.4 Untersuchungsbedingungen

18.4.1 Arbeitsweise

Die Spektralverteilung der Chromröhre wurde aus dem Streuspektrum ermittelt, daß eine Probe aus Elementen mit niedriger Ordnungszahl liefert. Um zu zeigen, daß die gemessene Intensitätsverteilung vom Streumedium beeinflußt wird, wurden vier verschiedene Substanzen als Streuobjekt verwendet. Es waren Paraffin, Plexiglas, Borax und ein Borax-Silikatgemisch. Die mittlere Ordnungszahl (MOZ) der Substanzen nimmt dabei vom Paraffin zum Borax-Silikatgemisch zu. Von jedem Streuobjekt wurden Durchmesser, Höhe und Gewicht bestimmt.

Um aus den gemessenen Spektren die Intensitätsverteilung der Chromröhre berechnen zu können, müssen an den Meßwerten Korrekturen angebracht werden, wie dies im einzelnen in Kapitel 18.3 erläutert wurde. Zunächst wird der Einfluß der Totzeit und der Überlagerung höherer Beugungsordnungen berücksichtigt. Eine weitere Korrektur ist notwendig, um eine Verfälschung der Meßwerte durch die spektrale Empfindlichkeit

der Detektoren ausschalten zu können. Aus den korrigierten Meßwerten wird mit Hilfe der Gleichung (14) die Intensitätsverteilung der Chromröhre berechnet. Die dazu notwendigen Streukoeffizienten und die Massenschwächungskoeffizienten wurden den Tabellen von McMASTER (39) entnommen. Die berechnete Intensitätsverteilung wurde normiert, so daß die höchste Kontinuumsintensität den Wert 100 erhält. Um zu prüfen, inwieweit die angebrachten Korrekturen in sich konsistent sind und zu einer einheitlichen Beschreibung der Intensitätsverteilung der Röhre führen, wurde die Untersuchung mit F-, S- und F+S-Zähler durchgeführt.

18.4.2 Beschreibung der Streuobjekte

Zur Herstellung des Paraffinstreuobjektes wurde Paraffinwachs (Schmelzpunkt: 55-60°C) unter einem Druck von 15 t/cm^2 zu einer Tablette geformt. Ebenfalls in Form einer Tablette, die aus einer Schmelze gegossen wurde, lagen die Borax- und die Borax-Silikatprobe vor. Als Flußmittel diente Lithiumfluorid. Die Herstellung eines geeigneten Borax-Silikat-Streuobjektes bereitete Schwierigkeiten, da Mischungen mit hohem Silikatanteil schwer schmelzbar und entsprechend schlecht gießbar waren, bei hohen Borax- und niedrigen Silikatgehalten aber eine verstärkte Kristallisationsneigung angetroffen wurde. Hinzu kam, daß die Tabletten beim Abkühlen leicht zersprangen. Die Plexiglasproben wurden eigens für diese Untersuchung hergestellt. Sie besaßen übereinstimmende Abmessungen und auf Hochglanz polierte Oberflächen. Die Paraffintabletten verformten sich bei langen Bestrahlungszeiten. Bei dem Plexiglasstreuobjekt war - neben einer Verfärbung - die Oberfläche auf der der Strahlung ausgesetzten Seite im Bereich des Brennflecks aufgerauht. Somit mußte bei diesen beiden Materialien für jedes Spektrum ein neues Streuobjekt hergestellt werden. Tabelle 64 enthält einige Daten, die zur Charakterisierung der Streumedien dienen, so die mittlere Ordnungszahl (MOZ), die Schichtdicke der Streuobjekte (d) und deren Gewicht (g).

Tabelle 64

Streumedien

Substanz	Zusammensetzung (Hauptbest.)	MOZ	d(cm)	Gewicht(g)
Paraffin	H: 14.8%; C: 85.2%	5.3	1.18	7.00
Plexiglas	H: 8.8%; C: 63.1%; O: 28.0%	6.1	0.97	9.00
Borax	B: 19.5%; Na: 20.8%; O: 50.6%	8.0	0.48	7.34
Borax-SiO_2	O: 44.1%; Na: 33.3%; Si: 16.3%	9.8	0.38	5.82

18.4.3 Meßbedingungen

Zähler : F, S, F+S
Zählmodus: Bereich: $2\Theta = 6^{o}$-25^{o} Schrittweite: 0.5^{o}
Bereich: $2\Theta = 25^{o}$-61^{o} Schrittweite: 1.0^{o}
Zählzeit : 40 - 120 s

Des weiteren gelten auch hier die auf Seite 22 angegebenen allgemeinen Meßbedingungen. Die Zählzeit ist der zu messenden Impulsrate und der Widerstandsfähigkeit der Substanzen gegenüber Röntgenstrahlung angepaßt worden. Es wurde angestrebt, den Zählfehler im gesamten untersuchten Wellenlängenbereich unter 1 % zu halten. War dies nicht möglich, wie z.B. bei Impulsmessungen mit dem F-Zähler im kurzwelligen Bereich, wurde die Zählzeit auf 120 s begrenzt.

18.5 Auswertung und Diskussion

Alle Spektren enthalten Fremdlinien. Sie sind den Elementen Fe und Cu zuzuordnen. Die Fe-Strahlung stammt von den Küvetten, die Cu-Strahlung wahrscheinlich aus der Chromröhre. Die Fremdlinien sind bei der Berechnung des Röhrenspektrums nicht berücksichtigt worden. Des weiteren besitzen die Spektren, die mit dem S- bzw. dem F+S-Zähler registriert wurden, eine kleine Unstetigkeitsstelle bei $\lambda = 0.37$ Å. Sie wird vom Jod verursacht, das sich in Form von Natriumjodid im Szintillatorkristall befindet. Für die kurzwellige Grenze des Röhrenspektrums läßt sich aus der DUANE-HUNT-Gleichung eine Wellenlänge von $\lambda_o = 0.275$ Å berechnen. Die den ge-

messenen und den berechneten Spektrum hierfür entnommenen Wellenlängen stimmen recht gut mit diesem Wert überein und liegen im allgemeinen zwischen λ_o = 0.27 Å und λ_o = 0.29 Å.

Bei den gemessenen Spektren sind beträchtliche Unterschiede sowohl in der Intensitätsverteilung als auch in der Intensität selbst festzustellen, wie aus den beiden Abbildungen 13 und 14 hervorgeht. Abbildung 13 enthält die Streuspektren für alle vier Streuobjekte, die mit dem F+S-Zähler erhalten wurden.

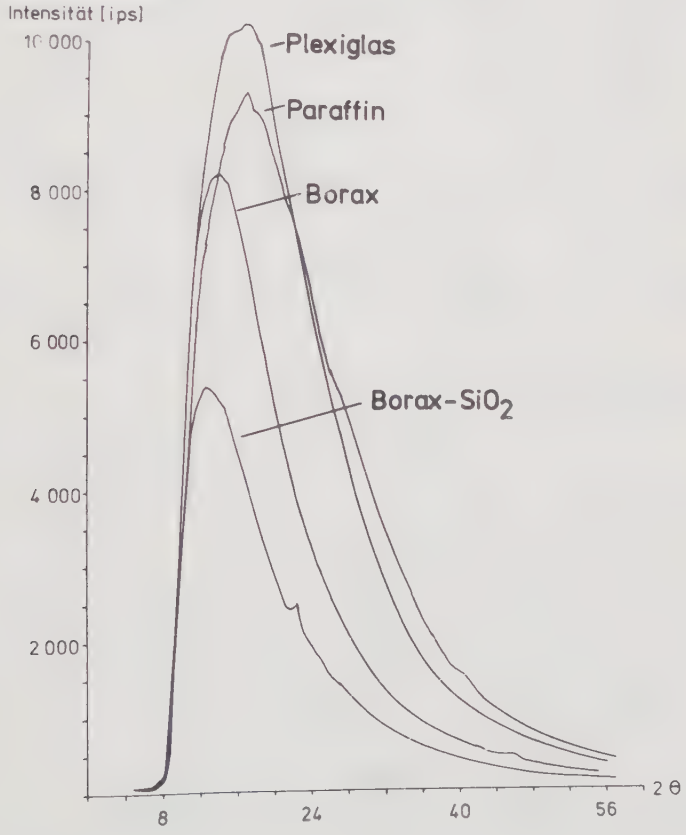

Abb. 13: Gemessene Streuspektren der vier untersuchten Streuobjekte als Funktion des Reflexionswinkels (2 θ).

In der Abbildung 14 wird der Einfluß des Detektors auf das gemessene Spektrum am Beispiel des Borax-Streuobjekts demonstriert. Die Spektren sind dabei als Funktion des Reflexionswinkels (2θ) dargestellt. Während die mit dem S- und dem F+S-Zähler registrierten Spektren beim gleichen Streuobjekt stets recht ähnlich aussehen (vergleiche dazu Abb. 14), weisen die mit dem F-Zähler gemessenen Spektren eine völlig andere Intensitätsverteilung und im kurzwelligen Bereich sehr viel niedrigere Intensitäten auf. Die Ursache für diese gravierenden Unterschiede beruht auf der unterschiedlichen spektralen Empfindlichkeit von F- und S-Zähler.

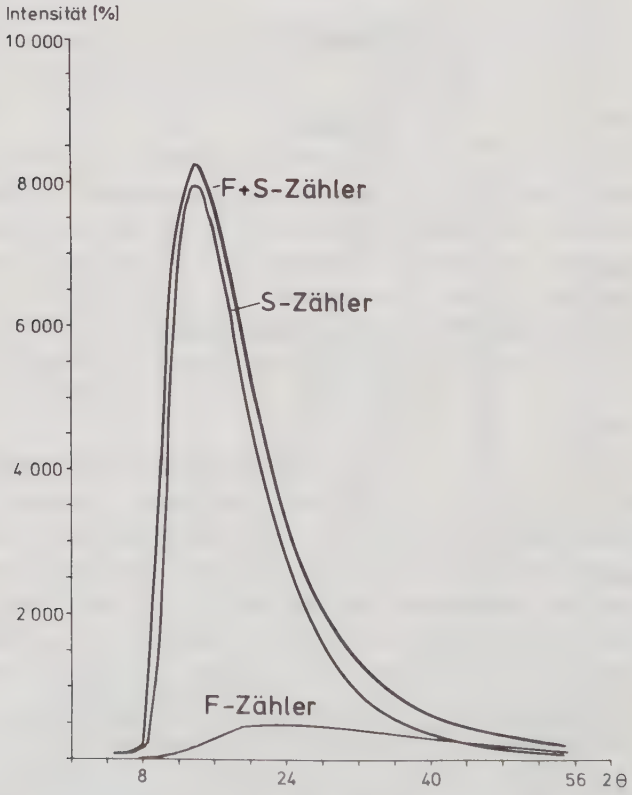

Abb. 14: Mit verschiedenen Zählern (F, S, F+S) registriertes Spektrum für das Borax-Streuobjekt.

In der Abbildung 15 ist die Detektoreffizienz für beide Zähler als Funktion der Wellenlänge dargestellt.

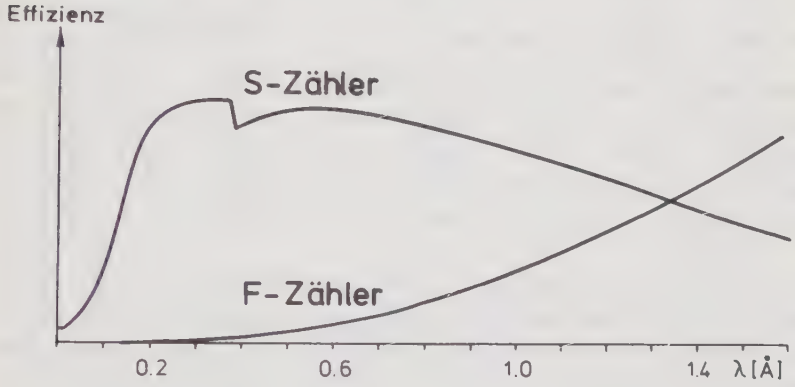

Abb. 15: Detektoreffizienz für F- und S-Zähler als Funktion der Wellenlänge.

Wie man sieht, besitzt der F-Zähler im kurzwelligen Gebiet, also im Bereich der Intensitätsmaxima der Streuspektren, nur eine sehr geringe Empfindlichkeit.

Aus der Abbildung 13 ist erkennbar, daß die Intensität und die Intensitätsverteilung nicht nur vom verwendeten Detektor, sondern auch vom Streuobjekt selbst beeinflußt wird. Die Intensität ist bei Streuobjekten niedriger mittlerer Ordnungszahl (Paraffin, Plexiglas) höher und das Intensitätsmaximum langwelliger, als bei solchen mit größerer mittlerer Ordnungszahl (Borax, Borax-SiO_2). Demgemäß wird für das Borax-SiO_2-Streuobjekt die niedrigste Intensität und das kurzwelligste Maximum aller Streuspektren beobachtet. Beide Einflüsse, der des Detektors und der des Streuobjektes, kommen sehr deutlich zum Ausdruck, wenn man die Wellenlängen und die Intensitäten für die Maxima der gemessenen Spektren vergleicht. Sie werden in den Tabellen 65 und 66 den Werten gegenübergestellt, die

den berechneten Intensitätsverteilungen entnommen worden sind.

Tabelle 65

Wellenlängen für die Maxima der Streuspektren in Å

Substanz	MOZ	gemessen			berechnet		
		F	S	F+S	F	S	F+S
Paraffin	5.3	1.04	0.59	0.59	0.53	0.47	0.52
Plexiglas	6.1	0.94	0.58	0.59	0.60	0.59	0.59
Borax	8.0	0.82	0.49	0.49	0.61	0.51	0.53
Borax-SiO_2	9.8	0.79	0.44	0.44	0.65	0.53	0.53

Wie aus den beiden Tabellen zu entnehmen ist, stimmen die mit dem S- und mit dem F+S-Zähler gemessenen Spektren sowohl hinsichtlich der für das Maximum bestimmten Wellenlänge als auch hinsichtlich der dort gemessenen Intensität untereinander wesentlich besser überein als die entsprechenden Spektren dieser beiden Zähler mit denjenigen des F-Zählers. Die Wellen-

Tabelle 66

Intensität für die Maxima der Streuspektren

Substanz	MOZ	gemessen			berechnet		
		F	S	F+S	F	S	F+S
Paraffin	5.1	930	8369	9322	143800	232400	241150
Plexiglas	6.1	886	9757	10338	187800	270800	271600
Borax	8.0	467	7917	8262	198600	270300	270500
Borax-SiO_2	9.8	283	5516	5409	167400	224600	219600

(Alle Angaben in Impulsen/Sekunde)

längen für das Maximum liegen dabei bei den Spektren von S- und F+S-Zähler zwischen λ_{max} = 0.44 Å und λ_{max} = 0.59 Å, während sie beim F-Zähler-Spektrum wesentlich langwelliger sind und λ_{max} = 0.79 Å bis λ_{max} = 1.04 Å betragen. Die für das Maximum ermittelten Intensitäten sind bei Verwendung des

des F-Zählers um einen Faktor 10 - 20 kleiner als diejenigen, die mit den beiden anderen Zählern gemessen werden. Daneben wird der Einfluß des Streuobjektes auf die gemessene Intensitätsverteilung sehr gut sichtbar. Unabhängig vom verwendeten Zähler verschiebt sich die Lage des Maximums mit zunehmender mittleren Ordnungszahl der Substanz nach kürzeren Wellenlängen hin. Umgekehrt ist die für das Maximum gemessene Intensität um so größer, je kleiner die mittlere Ordnungszahl des Streumediums ist. Letzteres kommt allerdings in der Tabelle 66 nicht richtig zur Geltung, denn hier wird für das Plexiglas-Streuobjekt bei Verwendung von S- oder F+S-Zähler eine etwas größere Intensität angegeben (9757 bzw. 10338 Impulse/Sekunde; Tab. 66) als für das Paraffin-Streuspektrum (8369 bzw. 9322 Impulse/Sekunde; Tab. 66). Die Ursache für diese Unstimmigkeit liegt darin, daß zwar die Intensität mit zunehmender Schichtdicke der Probe einem Grenzwert zustrebt, die "kritische Schichtdicke", nach deren Überschreitung sich die Intensität praktisch nicht mehr ändert, aber bei Substanzen niedriger mittlerer Ordnungszahl recht hoch ist. So wird bei einer Wellenlänge von $\lambda = 0.6$ Å mit einem Streuobjekt von 1 cm Schichtdicke beim Paraffin erst 66 % der maximal erreichbaren Streuintensität erzielt, beim Plexiglas sind es aber schon mehr als 80 %. Berücksichtigt man demnach den Einfluß der Schichtdicke auf die gemessene Intensität, so würde man wahrscheinlich für das Paraffin-Streuobjekt eine höhere Intensität berechnen als für das Plexiglas-Streuobjekt.

Vergleicht man einmal die in den Tabellen 65 und 66 zusammengestellten Wellenlängen und Intensitäten, dann erkennt man, daß im Gegensatz zu den gemessenen bei den daraus berechneten Spektren der Einfluß des Streumediums auf die Lage und die Intensität der Maxima nicht mehr zur Geltung kommt. Während die Maxima der gemessenen Spektren sich - wie berichtet - in systematischer Weise verändern, streuen die Maxima bei den berechneten Spektren um einen Mittelwert, der beim S-Zähler bei $\lambda_{max} = 0.53$ Å, beim F+S-Zähler bei $\lambda_{max} = 0.54$ Å und beim F-Zähler bei $\lambda_{max} = 0.60$ Å liegt. Bei den Maximum-Intensitäten ergibt sich ein ganz ähnliches Bild. Auch hier stimmen die für die vier Streumedien berechneten Intensitäten

wesentlich besser überein als die gemessenen (siehe Tab. 66). Darüber hinaus werden auch für die Spektren, die mit verschiedenen Detektoren registriert wurden, Maximum-Intensitäten von vergleichbarer Größenordnung berechnet. Das kommt auch in den mittleren Impulsraten zum Ausdruck, die für die drei Zähler erhalten werden. Sie beträgt beim S-Zähler etwa 250 000, beim F+S-Zähler 253 000 und beim F-Zähler 175 000 Impulse/Sekunde. Wie man sieht, werden aber auch bei den berechneten Spektren etwas zu große Wellenlängen und etwas zu niedrige Maximum-Intensitäten bei den F-Zähler-Spektren erhalten.Eine Erklärung hierfür bietet die bei der Streuung auftretende modifizierte Röntgenstrahlung, deren Einfluß auf das gemessene Spektrum schwierig zu korrigieren ist. Aufgrund der Detektoreffizienz (Abb. 15) wirkt sie sich bei den F-Zähler-Spektren stärker aus als bei den Spektren der beiden anderen Zähler. Ein anderer Grund für die Abweichungen ist in der geringen Empfindlichkeit zu sehen, die der F-Zähler im kurzwelligen Bereich besitzt. Aus sehr niedrigen Impulsraten müssen die hohen Intensitäten im Bereich des Maximums des Röhrenspektrums berechnet werden. Die Fehler sind dabei naturgemäß hoch. In diesem Zusammenhang ist von Interesse, daß bei einer größeren Wellenlänge (λ = 1.25 Å) eine bessere Übereinstimmung zwischen den berechneten Intensitäten bei den drei Zählern (F, S, F+S) zu beobachten ist. Das zeigt auch die Tabelle 67, in der die gemessenen und die berechneten Intensitäten für die vier Streumedien einander gegenübergestellt sind.

Tabelle 67

Intensitäten der korrigierten Streuspektren bei λ = 1.25 Å

Substanz	gemessen			berechnet		
	F	S	F+S	F	S	F+S
Paraffin	634	647	1318	83600	94800	90900
Plexiglas	488	515	1036	91865	89981	91747
Borax	327	527	886	81782	71506	80093
Borax-SiO_2	211	345	563	8550	78561	84166
Mittelwert				85700	83700	86700

(Alle Angaben in Impulsen/Sekunde)

Die aus den Intensitäten der vier Spektren berechneten Mittelwerte für die drei Zähler betragen bei dieser Wellenlänge 85700 (F), 83700 (S) bzw. 86700 (F+S) Impulse/Sekunde. Tabelle 68 enthält die auf das Maximum bezogenen relativen Intensitäten der gemessenen Streuspektren. Sie sollen zeigen, daß die anhand der Intensitätsmaxima diskutierten Einflüsse von Streuobjekt und Detektorempfindlichkeit die gesamte Spek-

Tabelle 68

Relative Intensitätsverteilung der gemessenen Spektren

Substanz	Zähler	0.3 (Å)	0.4 (Å)	0.5 (Å)	0.6 (Å)	0.7 (Å)	0.8 (Å)	1.0 (Å)	1.4 (Å)
Paraffin	F	0.1	9.5	21.6	47.2	61.5	81.2	99.3	73.6
Plexiglas	F	0.7	12.6	29.2	61.9	78.9	94.6	96.8	58.5
Borax	F	1.3	24.6	50.5	86.7	97.0	99.8	90.8	58.0
Borax-SiO_2	F	1.8	29.7	54.1	81.6	89.8	92.2	91.2	61.8
Paraffin	S	2.0	69.8	92.7	98.8	91.9	73.2	42.6	8.9
Plexiglas	S	2.3	75.6	95.5	97.5	84.1	60.7	29.8	5.9
Borax	S	2.0	79.0	100.0	79.2	60.5	38.7	17.6	3.9
Borax-SiO_2	S	4.6	96.2	95.9	68.2	52.3	33.5	16.2	3.7
Paraffin	F+S	2.0	68.7	88.6	98.3	91.2	76.4	48.6	15.7
Plexiglas	F+S	2.4	72.8	93.5	98.1	87.1	66.5	37.2	11.0
Borax	F+S	7.0	89.2	100.0	82.3	64.7	43.2	22.6	7.2
Borax-SiO_2	F+S	4.6	95.5	96.8	72.4	55.4	39.5	21.5	6.4

tralverteilung in der beschriebenen Weise beeinflussen. Die relativen Intensitäten wurden bei allen Spektren im Bereich von $\lambda = 0.3$ Å bis $\lambda = 2.0$ Å berechnet. Sie sind in der Tabelle 68, 69 und 70 nur für den für die Diskussion relevanten Wellenlängenbereich zusammengestellt.

Die mit Hilfe des S-Zählers und des F+S-Zählers registrierten Spektren zeigen durchweg sehr hohe Intensitäten im kurzwelligen und sehr niedrige im langwelligen Bereich, wie man es ja für ein Spektrum auch erwartet. Anders jedoch die F-Zähler-Spektren. Bedingt durch die geringe Empfindlichkeit des Detektors im kurzwelligen Bereich werden hier relativ

niedrige, bei mittleren und großen Wellenlängen dagegen ungewöhnlich hohe relative Intensitäten ermittelt. Der Einfluß des Streumediums auf die gemessene Intensitätsverteilung ist bei den Spektren, die mit dem S-Zähler und dem F+S-Zähler gemessen wurden, gut zu erkennen. Je kleiner die mittlere Ordnungszahl des Streuobjekts ist, um so größer sind die relativen Intensitäten im langwelligen Bereich. Bei den F-Zähler-Spektren kommt der Einfluß des Streuobjekts nicht so gut zur Geltung, da er von der Detektoreffizienz verdeckt wird: Die spektrale Empfindlichkeit des F-Zählers nimmt mit der Wellenlänge zu (Abb. 15 Seite 141). Wie aus der Tabelle 65 zu erkennen ist, wird für ein Streumedium hoher mittlerer Ordnungszahl ein kurzwelliger liegendes Intensitätsmaximum beobachtet als bei einem Streuobjekt niedriger mittlerer Ordnungszahl. Folglich ist bei ersterem die für das Maximum gemessene Intensität vergleichsweise gering und die relativen Intensitäten werden dadurch zu groß.

Im Gegensatz zu den gemessenen Spektren findet man bei den berechneten Spektren (Tabelle 69) im großen und ganzen eine durchaus zufriedenstellende Übereinstimmung in der relativen

Tabelle 69

Relative Intensitätsverteilung der berechneten Spektren

Substanz	Zähler	0.3 (Å)	0.4 (Å)	0.5 (Å)	0.6 (Å)	0.7 (Å)	0.8 (Å)	1.0 (Å)	1.4 (Å)
Paraffin	F	5.8	87.6	97.1	98.6	90.3	83.2	75.6	47.5
Plexiglas	F	22.5	77.8	90.3	98.6	94.9	87.9	74.1	36.1
Borax	F	18.9	79.6	93.1	100.0	94.2	83.5	65.0	31.8
Borax-SiO_2	F	17.9	77.0	89.6	98.0	96.5	88.1	74.5	39.1
Paraffin	S	3.6	88.8	99.3	95.2	88.8	77.8	64.1	29.2
Plexiglas	S	3.6	86.6	97.2	98.7	91.4	79.3	59.5	22.1
Borax	S	2.2	77.4	98.8	94.4	87.1	73.3	49.4	20.5
Borax-SiO_2	S	4.2	87.9	98.8	98.4	95.0	81.3	60.6	27.3
Paraffin	F+S	3.9	91.2	98.4	95.5	85.9	73.8	57.1	28.6
Plexiglas	F+S	3.9	85.7	97.2	98.5	90.8	78.1	58.3	25.0
Borax	F+S	8.2	88.6	99.5	95.2	86.5	71.0	50.1	23.4
Borax-SiO_2	F+S	4.2	84.9	96.4	98.0	91.3	82.5	61.1	30.8

Intensitätsverteilung zwischen Spektren, die an verschiedenen Streuobjekten ermittelt und mit unterschiedlichen Detektoren registriert wurden. Das gilt um so mehr, wenn man dabei die Schwierigkeiten berücksichtigt, die die Auswertung der Streuspektren mit sich bringt.

Die Übereinstimmung ist erwartungsgemäß bei den Spektren von S- und F+S-Zähler am besten. Unabhängig vom verwendeten Streuobjekt sind bei ihnen nur kleine Abweichungen bei den relativen Intensitäten zu beobachten. Lediglich im langwelligen Bereich wird die Übereinstimmung schlechter. Allerdings ist hier auch keine gute Übereinstimmung mehr zu erwarten. Das liegt daran, daß nach Überschreiten des Maximums die Intensität schnell abnimmt und dadurch größere Meßfehler resultieren.

Nicht ganz so gut wie zwischen den Spektren von S- und F+S-Zähler untereinander ist die Übereinstimmung zwischen den Spektren dieser beiden Zähler und denjenigen des F-Zählers. Am auffälligsten ist dabei, daß bei etwas größeren Wellenlängen bei den F-Zähler-Spektren höhere relative Intensitäten erhalten werden als bei den entsprechenden Spektren der beiden anderen Zähler. Dies hängt ursächlich mit den relativ niedrigen Maximumintensitäten zusammen, die bei den F-Zähler-Spektren berechnet werden (siehe dazu Tabelle 66). Daß bei den berechneten Spektren der vom Steumedium ausgehende Einfluß weitgehend eliminiert werden konnte, zeigen die Abbildungen 16 und 17 (s.S. 148 und 149). Sie enthalten die relativen Intensitäten für die mit dem F+S-Zähler gemessenen Streuspektren (Abb. 16) und für die daraus berechneten Röhrenspektren (Abb. 17). Wie man sieht, nimmt bei den gemessenen Spektren die "Halbwertsbreite"*) mit zunehmender mittlerer Ordnungszahl ab, ist also für das Borax-SiO_2-Spektrum kleiner als für das Paraffin-Spektrum. Die Ursache liegt in erster Linie in der Absorptionswirkung des Streuobjekts. Auch der bereits diskutierte Einfluß des Streumediums auf das Intensitätsmaximum ist deutlich zu erkennen. Demgegenüber zeichnen

*) Halbwertsbreite: Wellenlängenbereich, in dem die Intensität die Hälfte der maximalen Intensität erreicht oder überschreitet.

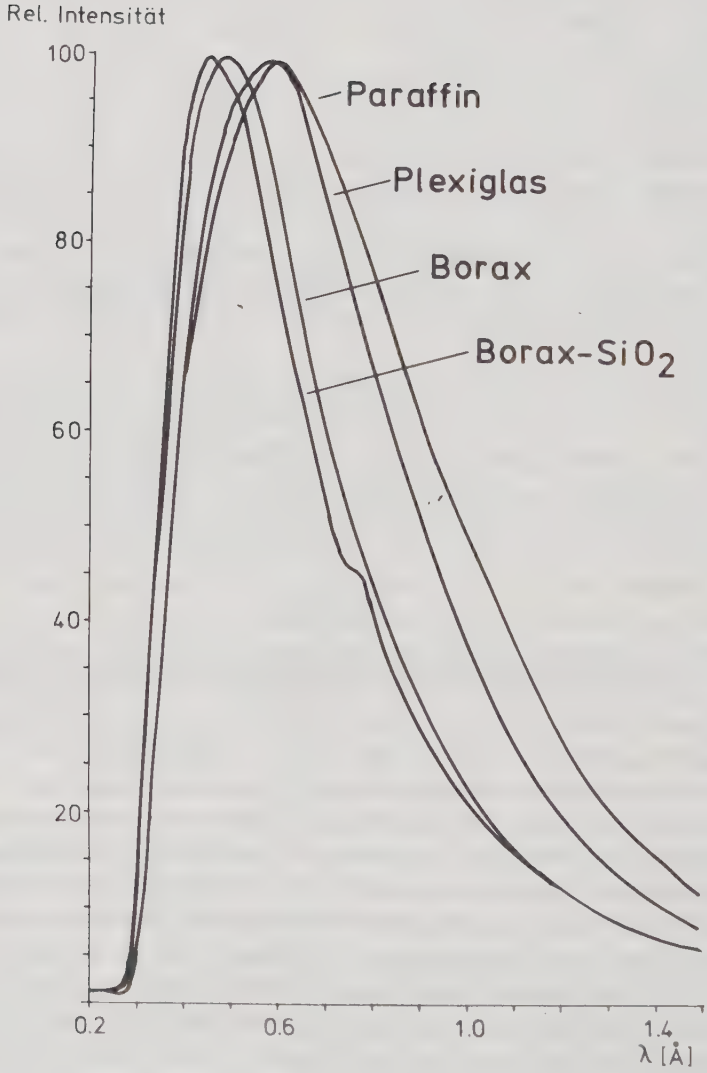

Abb. 16: Relative Intensitäten der mit dem F+S-Zähler gemessenen Streuspektren

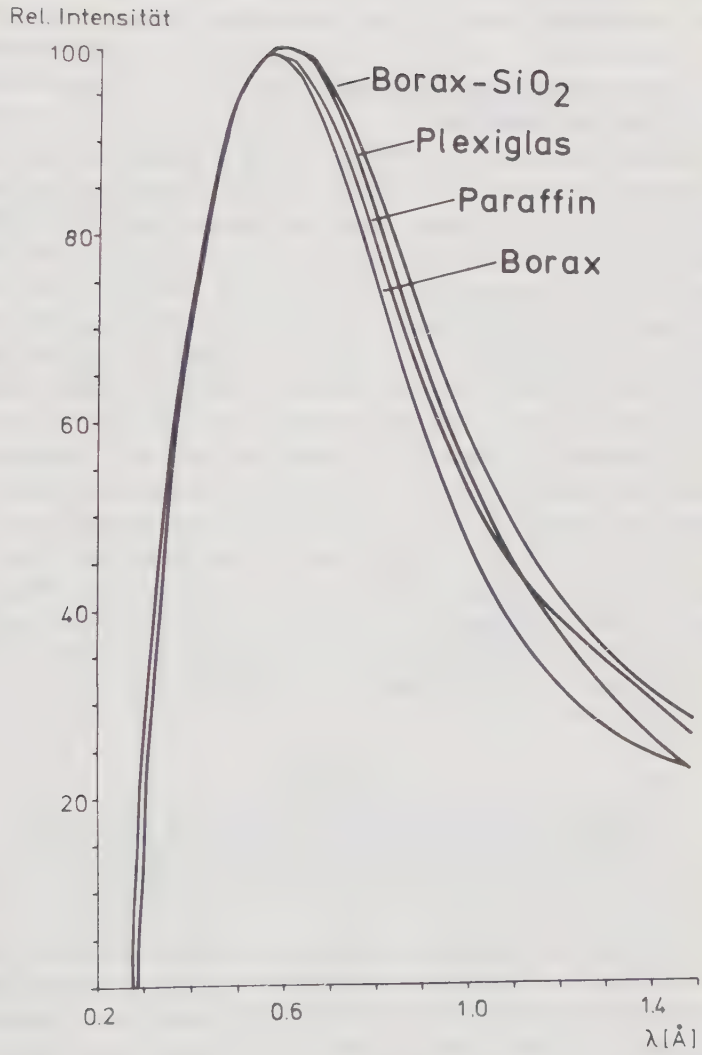

Abb. 17: Relative Intensitäten der aus den Streuspektren (F+S-Zähler) berechneten Spektren

sich die berechneten Spektren durch einen sehr einheitlichen Verlauf aus und zeigen nur geringe Abweichungen bezüglich der Lage des Maximums und der Halbwertsbreite.

18.5.1 Vergleich der ermittelten Intensitätsverteilung mit Literaturspektren

Ich habe schon zu Beginn dieses Kapitels darauf hingewiesen, daß die Übernahme von Literaturspektren nur von begrenztem Wert ist. Mit zunehmendem Alter der Röhre ändert sich das Absorptionsverhalten, wodurch vor allen Dingen die Intensitäten im langwelligen Spektralgebiet beeinflußt werden. Man darf demnach erwarten, daß Spektren, die unter vergleichbaren Bedingungen ermittelt werden, im kurzwelligen Bereich gut übereinstimmen. Dagegen können im langwelligen Bereich mehr oder weniger große Abweichungen auftreten.

Die Tabelle 70 enthält die gemessenen und die berechneten relativen Intensitäten für die von mir untersuchte Chromröhre. Es handelt sich dabei jeweils um die Mittelwerte aus allen vier Spektren, die mit dem F+S-Zähler registriert wurden. Dieses Detektorsystem zeichnet sich durch eine hohe Empfindlichkeit im gesamten hier betrachteten Spektralbereich aus und sollte deshalb die zuverlässigsten Werte für die Ermittlung der relativen Intensitätsverteilung liefern.

Tabelle 70

Vergleich der relativen Intensitäten zwischen ermitteltem Spektrum und Literaturspektren

Spektrum	0.3 (Å)	0.4 (Å)	0.5 (Å)	0.6 (Å)	0.7 (Å)	0.8 (Å)	1.0 (Å)	1.4 (Å)
F+S (gem)	4.0	81.5	94.7	87.8	74.6	56.4	32.5	10.1
F+S (ber)	15.0	87.2	97.9	97.8	89.3	78.1	58.9	28.1
L./K.	40.5	87.8	99.3	98.5	93.6	86.9	71.8	45.4
KAMERS	30.6	86.0	99.0	99.3	95.4	90.3	79.8	63.2
F+S-KRAMERS	31.8	88.3	99.8	97.4	90.2	81.4	63.1	32.6
L./K.-KRAMERS	31.2	87.3	99.6	98.4	92.7	85.4	70.3	44.1

Die Tabelle enthält zu Vergleichszwecken ferner die relativen Intensitäten für das von LOOMIS/KEITH (L./K.) ermittelte Chromröhrenspektrum, die mit Hilfe der KRAMERS-Formel berechnete Intensitätsverteilung sowie zwei weitere Spektren, die mit der modifizierten KRAMERS-Formel (34) berechnet wurden. Die Intensitäten sind dabei einmal auf das LOOMIS/KEITH-Spektrum (L./K.-KRAMERS) und einmal auf das berechnete Spektrum der von mir verwendeten Röhre (F+S-KRAMERS) adaptiert worden. Das LOOMIS/KEITH-Spektrum wurde hier deshalb zu Vergleichszwecken herangezogen, weil es gegenwärtig zu den zuverlässigsten Chromröhrenspektren zählt*). Es ist zusammen mit dem nach der KRAMERS-Formel berechneten und dem selbst bestimmten Spektrum in der Abbildung 18 auf Seite 152 dargestellt.

Vergleicht man die gemessene und die berechnete Intensitätsverteilung der von mir verwendeten Chromröhre, so ist zu erkennen, daß sich die Korrekturen am stärksten im langwelligen Spektralbereich auswirken. Durch die Absorptionswirkung der Streuobjekte wird hier die Intensität der Primärstrahlung geschwächt, so daß viel zu kleine Intensitäten gemessen werden. Abweichungen treten aber auch in der Nähe der kurzwelligen Grenze auf. Hier ist der Intensitätsanstieg bei den gemessenen Spektren kleiner als bei den berechneten. Die Ursache liegt darin, daß die kurzwellige Primärstrahlung der Röhre von Proben, die vornehmlich aus Elementen mit kleiner Ordnungszahl bestehen, bei der Streuung modifiziert wird. Die aus den Streuspektren berechnete Intensitätsverteilung (F+S-ber) ist derjenigen nicht unähnlich, die von LOOMIS/KEITH bei ihrer Chromröhre gefunden wurde (siehe Abb. 18). Die Übereinstimmung zwischen beiden Spektren ist im kurzwelligen Bereich ($\lambda \leq 0.8$ Å) recht gut, obgleich auch hier Unterschiede nicht zu übersehen sind. So ist der Intensitätsanstieg in der Nähe der kurzwelligen Grenze beim LOOMIS/KEITH-Spektrum viel steiler. Die Ursache für den flacheren Intensitätsanstieg bei dem berechneten Spektrum ist wohl in der bei der Streuung auftretenden modifizierten Röntgenstrahlung zu sehen,

*) LOOMIS/KEITH ermitteln das Röhrenspektrum direkt mit Hilfe eines energiedispersen Spektrometers. Sie messen das Spektrum der Chromröhre bei einer Spannung von 45 kV. Die von ihnen benutzte Röhre hat ein Berylliumfenster von 0.25 mm Dicke.

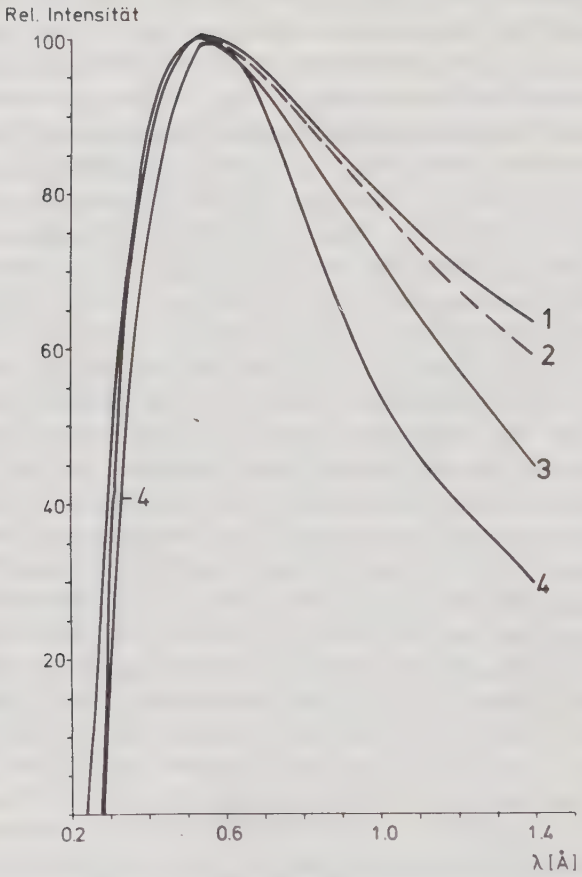

Abb. 18: Relative Intensitäten des Chromröhrenspektrums von LOOMIS/KEITH (3) und das von mir ermittelte Röhrenspektrum (4). Die Abbildung enthält ferner die relative Intensitätsverteilung, die mit Hilfe der KRAMERS-Formel erhalten wird (1), wobei im Spektrum (2) die Absorption durch das Berylliumfenster (Dicke: 0.40 mm) berücksichtigt ist.

deren Anteil in der Nähe der kurzwelligen Grenze besonders hoch ist. Ihr Einfluß auf das Spektrum läßt sich rechnerisch schwer korrigieren. Die Maxima beider Spektren stimmen überein. Sie liegen bei λ_{max} = 0.54 Å. Mit zunehmender Wellenlänge werden die Abweichungen zwischen beiden Spektren grösser. Dabei zeigt das LOOMIS/KEITH-Spektrum durchweg die grös-

seren Intensitäten. Die Intensitätsunterschiede werden im langwelligen Bereich recht groß und können allein aus der Tatsache, daß die von LOOMIS/KEITH verwendete Röhre ein dünneres Fenster besitzt, nicht erklärt werden*). Sie beruhen offensichtlich auf der unterschiedlichen Schwächung der Bremsstrahlung in der Röhre selbst.

Beide an Hand experimenteller Messungen ermittelter Spektren, das von LOOMIS/KEITH und das für die von mir verwendete Chromröhre, zeigen im langwelligen Bereich sehr viel niedrigere Intensitäten als sie nach der KRAMERS-Formel berechnet werden (siehe dazu Abb. 18).

Da beide Chromröhren sehr dünne Berylliumfenster besitzen, ist die Absenkung der Intensitäten zum überwiegenden Teil auf Absorptionseffekte zurückzuführen, die vom Anodenmaterial ausgehen. Dagegen sind die Abweichungen zwischen den experimentell bestimmten Intensitätsverteilungen und der nach der KRAMERS-Formel berechneten im kurzwelligen Bereich relativ gering. Das Maximum für das Bremsspektrum wird nach der KRAMERS-Formel zu $\lambda_{max} = 0.55$ Å berechnet, liegt also - wie zu erwarten - etwas langwelliger als bei den experimentell ermittelten Spektren. Berücksichtigt man die Absorptionseffekte in der Röhre in der von CASTELLANO/RIVERO vorgeschlagenen Weise, so lassen sich beide auf der Grundlage experimenteller Messungen ermittelter Spektren (LOOMIS/KEITH, F+S-ber) sehr genau beschreiben, wie der Tabelle 70 zu entnehmen ist.

Es war schon zu Beginn dieses Kapitels gesagt worden, daß die Richtigkeit des ermittelten Röhrenspektrums durch einen Vergleich mit Literaturspektren nicht bestätigt, aber auch nicht widerlegt werden kann. Ziel dieser Erörterungen konnte es deshalb nur sein zu zeigen, inwieweit Gemeinsamkeiten zwischen den Spektren bestehen, und Abweichungen zu begründen. Über die Eignung des ermittelten Röhrenspektrums zur Korrektur von Matrixeffekten und zur Berechnung von Intensitätsverhältnissen wird in den folgenden Kapiteln berichtet.

---

*) Die Fensterdicke bei der von LOOMIS/KEITH verwendeten Chromröhre beträgt 0.25 mm, die der von mir verwendeten Röhre 0.40 mm.

19 Korrektur von Matrixeffekten mit Hilfe berechneter Intensitätsverhältnisse

19.1 Einführung

In den bisher abgehandelten Kapiteln konnte nachgewiesen werden, daß die Milliporefilter-Technik ein sehr zuverlässiges Analysenverfahren ist, das hohe Genauigkeiten zu liefern vermag. Ein Grund hierfür ist sicherlich in der Reproduzierbarkeit des Ausbreitungsverhaltens zu sehen, das in Kapitel 16 (siehe Seite 109) ausführlich diskutiert wurde. Große Bedeutung für die Genauigkeit der erzielten Analysenergebnisse kommt, wie das Studium der Mischlösungen gezeigt hat, der Wahl des inneren Standards zu. Er hat die Aufgabe, Ungenauigkeiten beim Abmessen des kleinen, auf die Filter aufgetragenen Probenvolumens auszugleichen und systematische matrixbedingte Fehler zu eliminieren. Zwar ist man stets bemüht, durch Wahl geeigneter Untersuchungsbedingungen Matrixeffekte klein zu halten, sie lassen sich aber dann nicht vermeiden, wenn viele Elemente unter Verwendung nur eines einzigen inneren Standards bestimmt werden sollen. Um auch in diesem Fall die hohe Genauigkeit voll ausschöpfen zu können, die dieses Verfahren erlaubt, ist es sinnvoll, rechnerische Matrixkorrekturen anzubringen. Sie sind das zentrale Thema dieses Kapitels und werden mit Hilfe berechneter Intensitätsverhältnisse durchgeführt.

Zu Beginn dieses Kapitels werden allgemeine Zusammenhänge erörtert. So wird der Anteil der Sekundäranregung bei der Milliporefilter-Technik abgeschätzt und der Einfluß der Geometrie des Strahlengangs und des verwendeten Spektrums auf die berechneten Intensitätsverhältnisse untersucht. Anschliessend wird die Korrektur von Matrixeffekten bei Mischlösungen am Beispiel der Mischlösung I demonstriert. Bei ihr traten aufgrund der Wahl der Fluoreszenzlinie des inneren Standards starke Matrixeffekte auf (siehe hierzu Kapitel 12 auf Seite 55). Anhand der Korrekturergebnisse wird auf empirischem Wege ein effektiver Durchmesser für den Substanzfleck ermittelt, der zur Korrektur von Matrixeffekten bei Analysen verwendet wurde.

19.2 Beschreibung der für die Korrektur von Matrixeffekten verwendeten Computerprogramme

Die Mischlösungen dienten dem Studium von Matrixeffekten (Kapitel 12, Seite 55). Dazu wurde die Konzentration jeweils eines Elements in den Probenlösungen kontinuierlich vergrößert (Eichkuvenelement) und die Konzentrationen der anderen Elemente (Matrixelemente) konstant gehalten. Jedes der ausgewählten Elemente ist in einer Untersuchungsreihe Eichkurvenelement; in den anderen zählt es zu den Matrixelementen. In solchen Mischlösungen sind die Intensitätsverhältnisse der Matrixelemente nicht mehr konstant, sondern verändern sich in systematischer Weise mit zunehmender Konzentration des Eichkurvenelements.

Zur Korrektur von Matrixeffekten in diesen Mischlösungen wurde ein dieser Problemstellung angepaßtes Computerprogramm entwickelt. Unter Verwendung der bekannten Zusammensetzung der Probenlösungen werden auf theoretischem Wege Intensitätsverhältnisse für das Eichkurvenelement und für die Matrixelemente berechnet. Durch Ausgleich der berechneten Intensitätsverhältnisse der Eichkurvenelemente gegen deren Konzentration lassen sich Eichkurvenparameter ermitteln. Sie dienen dazu, aus den berechneten Intensitätsverhältnissen der Matrixelemente deren Konzentration in den Probenlösungen zu bestimmen. Die so ermittelten Probengehalte der Matrixelemente weichen von den wirklichen aufgrund der vorliegenden Matrixeffekte mehr oder weniger stark ab, sollten aber andererseits recht gut mit den experimentell bestimmten Probengehalten übereinstimmen. Aus der Abweichung zwischen der tatsächlichen und der berechneten Probenkonzentration läßt sich ein Faktor ableiten, mit dem die experimentell bestimmten Konzentrationen der Matrixelemente korrigiert werden.

Bei der Korrektur von Matrixeffekten in Analysen wird zunächst mit Hilfe der experimentell bestimmten Eichkurvenparameter die Probenzusammensetzung berechnet, die der Korrektur zugrunde gelegt wird. Die Matrixkorrektur wird dann mit Hilfe theoretisch berechneter Eichkurvenparameter durchgeführt, die von einem vorgeschalteten Hilfsprogramm geliefert werden. Es

berechnet für die in der Probe zu bestimmenden Elemente jeweils zwei Eichkurven: eine, bei der die Gegenwart aller in den Probenlösungen zur Aufstellung der Eichkurven vorhandenen Elemente berücksichtigt wird, und eine zweite, zu deren Berechnung nur das betrachtete Element und der innere Standard herangezogen werden. Dadurch können bei der Matrixkorrektur auch die Matrixeffekte berücksichtigt werden, die zur Veränderung der Parameter der experimentell bestimmten Eichkurve führen und Anlaß zu systematischen Fehlern geben.

Aus der experimentell bestimmten Probenzusammensetzung werden im Korrekturprogramm dann für jedes Element wiederum zwei Intensitätsverhältnisse auf theoretischem Wege ermittelt: ein Intensitätsverhältnis, bei dessen Berechnung die Gegenwart aller in der Probenlösung enthaltenen Elemente berücksichtigt wird, und ein zweites für eine "matrixfreie" Lösung, bei der also nur der innere Standard zugegen ist. Aus diesen beiden Intensitätsverhältnissen wird unter Verwendung der entsprechenden theoretisch berechneten Eichkurvenparameter der Probengehalt des Elements bei Anwesenheit und bei Abwesenheit der Matrixelemente errechnet und daraus der Einfluß der Zusammensetzung der Probenlösung auf den experimentell bestimmten Probengehalt abgeschätzt und korrigiert. Die auf diese Weise bestimmte Zusammensetzung der Probe wird im nächsten Iterationsschritt der Berechnung der Intensitätsverhältnisse zugrunde gelegt. Die Iteration ist beendet, wenn sich die berechnete Probenzusammensetzung nicht mehr signifikant von derjenigen des vorherigen Iterationsschritts unterscheidet.

Dieses Verfahren hat den Vorteil, daß keine Annahme über den Anteil aller in der Probe zu bestimmenden Elemente gemacht werden muß.

19.3 Beitrag der Sekundäranregung zur gesamten Fluoreszenzstrahlung bei der Milliporefilter-Technik und deren Berücksichtigung

Verwendet man dünne Schichten als Präparationsform für die Probensubstanz, so wird im allgemeinen bei der Korrektur von Matrixeffekten die Sekundäranregung vernachlässigt. Das ist aber nur bei hinreichend dünnen Substanzschichten zuläs-

sig. Die kritische Schichtdicke, nach deren Überschreitung man die Sekundäranregung berücksichtigen muß, hängt vom untersuchten Probengut ab. So haben LAGUITTON/PARRISH (40) eine $Fe_{25}Ni_{75}$-Legierung untersucht und dabei gefunden, daß bei einer Schichtdicke von 8000 Å bereits 10 % der gesamten Intensität der Fe-K_α-Linie durch Sekundäranregung erzeugt wird. Zweifellos sind diese Verhältnisse nicht auf die Milliporefilter-Technik übertragbar. Es muß aber dennoch geprüft werden, ob nicht auch hier die Sekundäranregung einen signifikanten Beitrag zur Gesamtintensität zu leisten vermag. Ich habe deshalb den von LAGUITTON/PARRISH beschriebene Formalismus benutzt, um abzuschätzen, wie groß der von der Sekundäranregung gelieferte Beitrag zur gesamten Fluoreszenzintensität ist. Er hängt natürlich von der Zusammensetzung der Probenlösungen und von der Größe des für die Rechnung verwendeten Durchmessers des Substanzflecks ab, ist aber durchweg sehr klein und beträgt bei den hier betrachteten Probenlösungen nur wenige zehntel Prozent, wie aus der Tabelle 71 auf Seite 162 hervorgeht.

Die von LAGUITTON/PARRISH angegebene Gleichung muß numerisch integriert werden. Das führt zu sehr langen Rechenzeiten, die bei so kleinen Sekundäranregungsbeiträgen in keinem Verhältnis zum Aufwand stehen. Ich habe deshalb, ausgehend von dem von SHIRAIWA/FUJINO (21) zur Ableitung ihrer Formel beschriebenen Zusammenhang, eine Näherungsformel zur Berechnung der Sekundäranregung bei endlichen Schichtdicken abgeleitet. SHIRAIWA/FUJINO beschreiben die in einer Probe P durch Sekundäranregung erzeugte Fluoreszenzstrahlung $I_P^s(\lambda_i)$ des Elements i durch folgende Gleichung:

$$I_P^s(\lambda_i) = \sum_{j=1}^{n} \int_{\lambda_o}^{\lambda_e} \int_{r_1=0}^{\infty} \int_{x_1=0}^{\infty} \int_{x_2=0}^{\infty} I_o(\lambda)\, e^{-\mu_P(\lambda) x_1/\sin\alpha}$$

$$Q_j(\lambda)\, e^{-\mu_P(\lambda_j) R_1} \frac{2\pi r_1}{4\pi R_1^2}\, dr_1\, dx_1\, Q(\lambda_j)$$

$$e^{\mu_P(\lambda_i) x_2/\sin\beta} \frac{dx_2}{\sin\beta}\, d\lambda \qquad (15)$$

Die Summation erstreckt sich dabei über alle Elemente j, deren Fluoreszenzlinien kurzwelliger als die Absorptionskante der betrachteten Fluoreszenzstrahlung des Elements i liegen. Die in der Gleichung verwendeten Symbole wurden bereits erläutert bzw. sind der Abbildung 19 zu entnehmen.

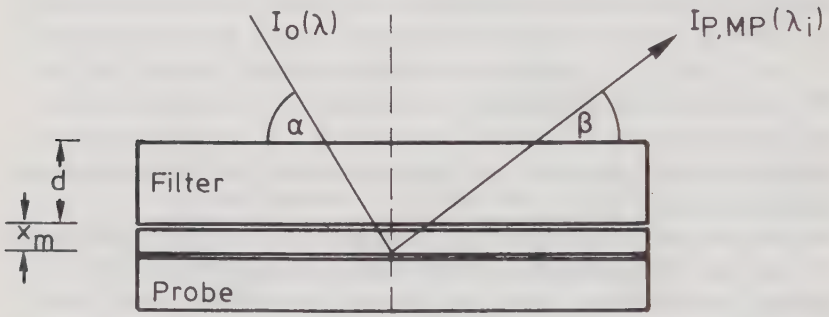

Abb. 19: Sekundäranregung in einer Probe der Dicke d. Die Röhrenstrahlung $I_0(\lambda)$ wird in der Tiefe x_1 von der Substanzschicht 1 absorbiert. Die von dieser Schicht ausgehende Fluoreszenzstrahlung des Elements j regt das Element i in der Schicht m zusätzlich an und führt so zu einer Vergrößerung seiner Fluoreszenzintensität.

Werden in dieser Gleichung (15) R_1 und r_1 durch x_1, x_2 und ersetzt, so erhält man Gleichung (16).

$$I_P^s(\lambda_i) = \sum_{j=1}^{n} \int_{\lambda_0}^{\lambda_e} \int_{\gamma=0}^{\pi/2} \int_{x_1=0}^{d} \int_{x_2=0}^{d} I_0(\lambda)\, e^{-\mu_P(\lambda) x_1/\sin\alpha}$$

$$Q_j(\lambda)\, e^{-\mu_P(\lambda_j) x_2/\cos\gamma}\; e^{\mu_P(\lambda_j) x_1/\cos\gamma}$$

$$Q_i(\lambda_j)\, e^{-\mu_P(\lambda) x_2/\sin\beta}\; \frac{\tan\gamma}{2}\, \frac{dx_1}{\sin\beta}$$

$$dx_2\, d\gamma\, d\lambda \qquad (16)$$

Löst man die Integrale über dx_1 und dx_2, wird Gleichung (17) erhalten.

$$I_p^s(\lambda_i) = \frac{1}{2\sin\beta} \sum_{j=1}^{n} \int_{\lambda_o}^{\lambda_e} I_o(\lambda) Q_j(\lambda) Q_i(\lambda_j) \int_{\gamma=0}^{\pi/2} \tan\gamma \, B \, d\gamma d\lambda \quad (17)$$

Hierbei bedeutet:

$$B = \frac{1}{F_1 F_2}(1-e^{-F_2 d}) + \frac{1}{F_1 F}(e^{-Fd}-1) + \frac{1}{F_3 F}(1-e^{-Fd}) + \frac{1}{F_3 F_4}(e^{-Fd}-e^{-F_3 d})$$

$$F = \frac{\mu_p(\lambda)}{\sin\alpha} + \frac{\mu_p(\lambda_i)}{\sin\beta} \qquad F_1 = \frac{\mu_p(\lambda)}{\sin\alpha} - \frac{\mu_p(\lambda_j)}{\cos\gamma}$$

$$F_2 = \frac{\mu_p(\lambda_j)}{\cos\gamma} + \frac{\mu_p(\lambda_i)}{\sin\beta} \qquad F_3 = \frac{\mu_p(\lambda)}{\sin\alpha} + \frac{\mu_p(\lambda_j)}{\cos\gamma}$$

$$F_4 = \frac{\mu_p(\lambda_i)}{\sin\beta} - \frac{\mu_p(\lambda_j)}{\cos\gamma}$$

Die in der Gleichung (17) auftretenden e-Funktionen können in Form einer Potenzreihe entwickelt werden. Für sehr dünne Schichten kann man die Reihenentwicklung nach dem zweiten Glied abbrechen. In diesem Fall wird die Größe B Null, wie folgende Rechnung zeigt:

$$B = \frac{1-(1-Fd)}{F_1 F_2} + \frac{1-(Fd+1)}{F_1 F} + \frac{1-(1-Fd)}{F_3 F} + \frac{1-Fd-(1-F_3 d)}{F_3 F_4}$$

$$B = \frac{d}{F_3} + \frac{d(-F_3)}{F_3 F_4} = 0$$

Man erhält also die triviale Lösung, daß bei sehr dünnen Schichten keine Sekundäranregung stattfindet. Für mittlere Schichtdicken müssen mehr Glieder der Reihenentwicklung be-

rücksichtigt werden. Für die zur Berechnung der Sekundäranregung benutzte Gleichung wurden die e-Funktionen in der oben beschriebenen Weise durch Potenzreihen 6-ten Grades dargestellt. Dabei wurde folgende Beziehung erhalten:

$$I_p^s(\lambda_i) = \frac{1}{2\sin\beta} \sum_{j=1}^{n} \int_{\lambda_o}^{\lambda_e} I_o(\lambda) Q_j(\lambda) Q_i(\lambda_j) \int_{\gamma=0}^{\pi/2} \tan\gamma \; d^2 \left[\frac{1-e^{-Fd}}{dF} - \frac{d^2}{12} F_1 F_4 (1-Fd) \right] d\gamma d\lambda \qquad (18)$$

Der erste Term in der eckigen Klammer enthält nur Glieder, die von α und β abhängen, der zweite zusätzlich noch solche, bei denen $\cos\gamma$ im Nenner auftritt. Der zweite Term gewinnt mit steigendem γ an Bedeutung und sorgt - bei noch weiter geführter Reihenentwicklung, als sie hier vorgenommen wurde - offensichtlich dafür, daß der Integrand Null wird, wenn der Winkel γ 90^o erreicht, denn über den Winkel γ ist die Weglänge der Fluoreszenzstrahlung verknüpft, die für die Sekundäranregung verantwortlich ist. Sie wird mit steigendem Winkel γ größer. Je größer aber die Weglänge der anregenden Fluoreszenzstrahlung ist, desto stärker wird sie absorbiert und um so kleiner wird ihr Beitrag zur sekundär erzeugten Fluoreszenzstrahlung. Integriert man Gleichung (18) über $d\gamma$, so erhält man Gleichung (19).

$$I_p^s(\lambda_i) = \frac{1}{2\sin\beta} \sum_{j=1}^{n} \int_{\lambda_o}^{\lambda_e} I_o(\lambda) \cdot Q_j(\lambda) \cdot Q_i(\lambda_j) \cdot d^2 \left[\ln(\cos\varepsilon) \left(\frac{d^2 \mu_p(\lambda) \mu_p(\lambda_i)}{12 \sin\alpha \sin\beta} k_2 - k_1 \right) - \frac{d^2}{12} \mu_p(\lambda_j) k_2 \left(\left(\frac{\mu_p(\lambda)}{\sin\alpha} - \frac{\mu_p(\lambda_i)}{\sin\beta} \right) \left(\frac{1}{\cos\varepsilon} - 1 \right) - \frac{\mu_p(\lambda_j)}{2} \left(\frac{1}{\cos^2\varepsilon} - 1 \right) \right) \right] \qquad (19)$$

mit

$$k_1 = \frac{1 - e^{-\left(\frac{\mu_p(\lambda)}{\sin\alpha} + \frac{\mu_p(\lambda_i)}{\sin\beta}\right)d}}{d\left(\frac{\mu_p(\lambda)}{\sin\alpha} + \frac{\mu_p(\lambda_i)}{\sin\beta}\right)}$$

$$k_2 = 1 - d\left(\frac{\mu_p(\lambda)}{\sin\alpha} + \frac{\mu_p(\lambda_i)}{\sin\beta}\right)$$

Da das Integral über $d\gamma$ in Gleichung (19) in den angegebenen Grenzen nicht lösbar ist, wurde die obere Integrationsgrenze durch eine Wert ε ersetzt, der etwas kleiner als $\pi/2$ ist und noch bestimmt werden muß. Das kann dadurch geschehen, daß man vorgibt, daß der "Korrekturterm" in Gleichung (18), also der zweite Term (T 2) in der eckigen Klammer, einen bestimmten Bruchteil des ersten Terms (T 1) nicht überschreiten darf. Das Termverhältnis (T 2/T 1) wurde dabei so gewählt, daß die mit Gleichung (19) berechneten Fluoreszenzintensitäten möglichst gut mit denjenigen übereinstimmen, die durch numerische Integration der Gleichung von LAGUITTON/PARRISH erhalten werden. Dazu sind die prozentualen Anteile der durch Sekundäranregung erzeugten Fluoreszenzstrahlung an der gesamten Fluoreszenzintensität für die Elemente Mo, Zn und Cu in der Mischlösung I für verschiedene konstante Termverhältnisse (T 2/T 1) berechnet worden. Sie sind in der Tabelle 71 für jeweils zwei verschiedene Probenlösungen (P 1 und P 5) der Mischlösung I B angegeben. Den Werten sind diejenigen gegenübergestellt, die unter Verwendung der numerisch zu integrierenden Gleichung von LAGUITTON/PARRISH berechnet wurden. Wie der Tabelle zu entnehmen ist, gelingt es mit der abgeleiteten Näherungsformel den Anteil der Sekundäranregung an der Fluoreszenzstrahlung mit der für die Matrixkorrektur erforderlichen Genauigkeit zu berechnen. Die Wahl des Termverhältnisses ist dabei relativ unkritisch. Bei den nachstehend diskutierten Matrixkorrekturen und bei der theoretischen Berechnung von Eichkurvenparametern (Kapitel 20) wurde durchweg ein festes Termverhältnis von 0.18 verwendet. Die dabei beobachteten oberen Integrationsgrenzen liegen zwischen $\varepsilon = 87^{\circ}$ und 89°.

Die Berechnung der Sekundäranregung mit Gleichung (19) führt zu einer wesentlichen Verkürzung der Rechenzeit. Während

Tabelle 71

Prozentualer Anteil der Sekundäranregung an der gesamten Fluoreszenzstrahlung in Mischlösung I B

		Zn		Mo		Cu	
T2/T1	P:	1	5	1	5	1	5
0.05		0.051	0.101	0.120	0.131	0.092	0.182
0.10		0.055	0.109	0.135	0.143	0.100	0.204
0.15		0.058	0.114	0.145	0.151	0.105	0.218
0.20		0.060	0.118	0.152	0.157	0.109	0.228
Numerisch		0.060	0.111	0.161	0.158	0.108	0.239

In der Tabelle ist der prozentuale Anteil der durch Sekundäranregung erzeugten Fluoreszenzintensität angegeben. Die Sekundäranregung wurde für verschiedene feste Termverhältnisse T2/T1 (Gleichung 18), nach Gleichung (19) berechnet. Die letzte Zeile in der Tabelle gibt die Bezugswerte an, die unter Verwendung der numerisch zu integrierenden Gleichung von LAGUITTON/PARRISH berechnet wurden.

bei Anwendung der numerischen Integration zur Berechnung der Sekundäranregung der Zeitbedarf für die Matrixkorrektur bei der Mischlösung I etwa 520 s beträgt, läßt er sich durch Verwendung von Gleichung (19) auf weniger als 60 s senken.

19.4 Einfluß des Spektrums auf die berechneten Intensitätsverhältnisse

In Kapitel 18 wurde beschrieben, wie man aus Streuspektren die relativen Intensitäten des Chromröhrenspektrums ermitteln kann. Die Streuspektren wurden mit drei verschiedenen Zählern (F, S, F+S) registriert. Als Streumedien dienten Paraffin, Plexiglas, Borax und eine Borax-SiO_2-Probe. Im Rahmen der Untersuchung war festgestellt worden, daß die Übereinstimmung zwischen den Spektren am besten ist, zu deren Registrierung der S-Zähler oder der F+S-Zähler verwendet wurde. Die aus den Streuspektren berechneten Spektren stimmen im kurzwelligen Bereich recht gut mit dem Literaturspektrum von LOOMIS/KEITH überein, zeigen aber im langwelligen Bereich viel kleinere relative Intensitäten (siehe dazu Tabelle 70 auf Seite 150).

Es ist ganz interessant einmal zu untersuchen, inwieweit es mit den selbst ermittelten Spektren möglich ist, Intensitätsverhältnisse zu berechnen, die mit den experimentell ermittelten übereinstimmen. Gleichzeitig wird dadurch ein Kriterium geschaffen, das die Auswahl eines Spektrums für die Korrektur von Matrixeffekten erlaubt. Der Vergleich wird hier allerdings nicht direkt anhand der berechneten Intensitätsverhältnisse, sondern an den aus ihnen berechneten Eichkurvenparametern durchgeführt. Sie sind in der Tabelle (72) zusammengestellt. Es handelt sich dabei um Parameter, die zur Korrektur von Matrixeffekten bei der Analyse von BCS-Standards dienten. Innerer Standard ist bei allen Eichkurven Co. Zur Berechnung der Intensitätsverhältnisse wurden für jeden Zähler (F, S, F+S) die an den einzelnen Streuobjekten gewonnenen Spektren zu einem Spektrum zusammengefaßt. Die Tabelle (72) enthält neben den Eichkurvenparametern, die mit den selbst bestimmten Spektren berechnet wurden, auch solche, bei denen das Literaturspektrum von LOOMIS/KEITH (L./K.) Verwendung fand. Desweiteren sind dort Eichkurvenparameter angegeben, bei deren Berechnung das Spektrum mit Hilfe der modifizierten KRAMERS-Formel dargestellt wurde. Die Intensitäten sind dabei einmal auf das F+S-Spektrum und einmal auf das LOOMIS/KEITH-Spektrum adaptiert worden. Bei letzterem wurde zusätzlich eine Korrektur für die unterschiedliche Fensterdicke bei der von LOOMIS/KEITH und der von mir verwendeten Röhre angebracht (siehe dazu Seite 153). Die letzte Reihe in der Tabelle 72 enthält die experimentell ermittelten Eichkurvenparameter.

Wie der Tabelle zu entnehmen ist, stimmen die unter Verwendung des selbst ermittelten Chromröhrenspektrums berechneten Parameter mit den experimentell bestimmten gut überein. Die Abweichungen sind dabei natürlich um so größer, je weiter die Linien der Elemente von der des inneren Standards entfernt sind. Demnach ist generell die beste Übereinstimmung bei den Elementen Fe und Ni und die schlechteste beim Zn zu erwarten. Eichkurvenparameter, deren Berechnung mit dem S-Zähler-Spektrum oder dem F+S-Zähler-Spektrum erfolgte, stimmen mit den experimentell ermittelten Parametern am besten überein. Etwas grössere Abweichungen werden bei den Parametern des F-Zähler-Spek-

Tabelle 72

Vergleich von experimentell bestimmten und berechneten Eichkurvenparametern

	Zn		Cu		Ni		Fe	
Spektrum	a	b	a	b	a	b	a	b
F (ber)	6.514	0.003	6.859	0.005	7.266	-0.000	6.416	0.000
S (ber)	7.101	0.003	7.292	0.005	7.512	-0.000	6.153	0.000
F+S (ber)	6.842	0.004	7.090	0.006	7.374	-0.000	6.320	0.000
F+S-KRAMERS	6.778	0.004	7.019	0.006	7.299	-0.000	6.464	0.000
L./K.	6.148	0.003	6.571	0.006	7.070	-0.000	6.654	0.000
L./K.-Korr.	6.196	0.003	6.609	0.006	7.093	-0.000	6.625	0.000
L./K.-Korr.-KRAMERS	6.218	0.003	6.593	0.006	7.051	-0.000	6.746	0.000
experimentell	7.517	0.003	7.308	-0.002	7.265	0.007	5.896	0.002

Es handelt sich um Eichkurven die im Rahmen der Analyse von BCS-Standards erstellt wurden. Die Untersuchungsbedingungen können dem Kapitel 13 auf Seite 89 entnommen werden. Den Berechnungen wurde ein Durchmesser des Substanzflecks von 1 cm zugrunde gelegt.

trums beobachtet. Das mußte allerdings auch erwartet werden, da es erhebliche Schwierigkeiten bereitet, das Chromröhrenspektrum aus den mit dem F-Zähler registrierten Streuspektren zu berechnen. Im Kapitel 18 wurde darüber bereits berichtet.

Wesentlich größere Abweichungen zwischen berechneten und experimentell ermittelten Eichkurvenparametern treten dann auf, wenn zur Berechnung der Intensitätsverhältnisse das Literaturspektrum von LOOMIS/KEITH verwendet wird. Die Berücksichtigung der unterschiedlichen Fensterdicke bei der von LOOMIS/KEITH (L./K.-Korr.) und der von mir verwendeten Chromröhre ändert daran nur wenig. Besonders deutlich zeigt sich dabei der Einfluß des Spektrums bei den Eichkurvenparametern des Zn, jenem Element, dessen Fluoreszenzlinie zu der des inneren Standards (Co) den größten Wellenlängenunterschied aufweist.

Um an dieser Stelle noch einmal die Eignung der modifizier-

ten KRAMERS-Formel zur Berechnung von Intensitätsverhältnissen zu demonstrieren, wurden auch mit ihrer Hilfe Eichkurvenparameter berechnet. Sie stimmen mit den Parametern des Spektrums überein, auf das die Formel adaptiert wurde (F+S-ber, L./K.-Korr.). Dadurch wird belegt, daß die modifizierte KRAMERS-Formel eine sehr genaue Beschreibung experimentell ermittelter Spektren erlaubt und zur theoretischen Berechnung von Intensitäten geeignet ist.

Aufgrund des hier angestellten Vergleichs zwischen berechneten und experimentell bestimmten Eichkurvenparametern sowie der in Kapitel 18 dargelegten Gründe wurde für die nachstehend diskutierte Korrektur von Matrixeffekten und die im Rahmen der Untersuchungen des Kapitels 20 durchgeführten Berechnungen von Eichkurvenparametern das F+S-Zähler-Spektrum zur Berechnung der Intensitätsverhältnisse benutzt. Es wird im folgenden mit "F+S" abgekürzt. Um den Einfluß des Spektrums auf die Ergebnisse zu demonstrieren, sind parallel hierzu Rechnungen mit dem LOOMIS/KEITH-Spektrum durchgeführt worden. Der unterschiedlichen Dicke der Röhrenfenster wurde dabei Rechnung getragen.

19.5 Einfluß der Geometrie des Strahlenganges auf die berechneten Intensitätsverhältnisse

Der Eintrittswinkel der Primärstrahlung und der Austrittswinkel, unter dem die Fluoreszenzstrahlung die Probe verläßt, konnte aus apparativen Gründen nicht genau bestimmt werden. Ungefähr wurden folgende Winkel ermittelt:

Eintrittswinkel $\alpha = 67^{o}$
Austrittswinkel $\beta = 35^{o}$

Um abzuschätzen, wie stark die berechneten Intensitätsverhältnisse von der Geometrie des Strahlenganges abhängen, wurden sie für die Elemente Fe, Cu und Zn - mit Co als innerem Standard - bei verschiedenen Eintritts- und Austrittswinkeln (α,β) berechnet und daraus Eichkurvenparameter ermittelt. Sie können der Tabelle 73 entnommen werden, in der die Steigungen der berechneten Eichkurven als Funktion der Winkel dargestellt sind.

Tabelle 73

Einfluß der Geometrie des Strahlenganges auf die Steigungswerte von berechneten Eichkurven

EL	β	α = 55°	α = 60°	α = 65°	α = 70°
Zn	30°	6.887	6.884	6.882	6.881
	35°	6.847	6.844	6.842	6.840
	40°	6.817	6.814	6.812	6.810
Cu	30°	7.123	7.121	7.120	7.119
	35°	7.093	7.091	7.089	7.088
	40°	7.070	7.068	7.067	7.066
Fe	30°	6.297	6.298	6.299	6.299
	35°	6.318	6.320	6.320	6.321
	40°	6.334	6.335	6.336	6.346

Wie man der Tabelle entnehmen kann, ändern sie sich in dem hier abgesteckten Bereich (β = 30 bis 40°, α = 55 bis 70°) nur sehr wenig. Erwartungsgemäß sind die Änderungen bei den Steigungswerten des Zn am größten, da dessen Fluoreszenzlinie am weitesten von der des inneren Standards (Co) entfernt ist. Aber auch beim Zn betragen die Abweichungen der Steigungswerte bei den hier betrachteten geometrischen Anordnungen nur wenig mehr als 1 %. Für alle drei Elemente werden die günstigsten Verhältnisse bei einer Symmetrie von α = 60° und β = 30° beobachtet. Es ist aber nicht gerechtfertigt, den Berechnungen eine andere Symmetrie als die gemessene zugrunde zu legen. Hierbei würden lediglich Fehler, die anderen Parametern anhaften, durch eine "Optimierung" der Geometrie verringert. Desweiteren ist die Verschiebung der COMPTON-Linien, die bei der Auswertung der Streuspektren zu beobachten ist (Fremdlinien, charakteristische Röhrenstrahlung), mit einer α = 60° und β = 30°-Symmetrie nicht in Einklang zu bringen, wohl aber mit der gemessenen*).

*) Aus den Streuspektren kann eine Verschiebung zwischen modifizierter und nicht modifizierter Streustrahlung von ungefähr 0.029 Å berechnet werden. Dieser Wert stimmt mit dem überein, der aufgrund der gemessenen Geometrie erwartet wird. Für eine Geometrie von α = 60° und β = 30° beträgt die Verschiebung 0.024 Å.

19.6 Matrixkorrektur bei Mischlösungen

Die hier stellvertretend untersuchte Mischlösung I enthält die Elemente Cd, Mo, Cu und Zn als inneren Standard. Von den Elementen Cd, Mo und Cu wurde die K_α-Linie und von Zn die K_β-Linie vermessen. Letztere liegt nur wenig kurzwelliger als die K-Absorptionskante des Cu, so daß bei dieser Mischlösung starke Matrixeffekte auftraten. Einzelheiten über die Zusammensetzung der Probenlösungen und die beobachteten Matrixeffekte können Kapitel 12.3 auf Seite 57 entnommen werden.

Das Prinzip der Matrixkorrektur wurde bereits bei der Beschreibung der Computerprogramme (siehe Seite 155) erklärt. Es beruht darauf, daß aus der bekannten Zusammensetzung der Probenlösung die Intensitätsverhältnisse von Eichkurvenelement und Matrixelementen theoretisch berechnet und aus den daraus ermittelten Eichkurvenparametern die Gehalte der Matrixelemente in den einzelnen Probenlösungen bestimmt werden. Sie weichen von den tatsächlichen Probengehalten ab, da aufgrund von Matrixeffekten die Intensitätsverhältnisse eine systematische Veränderung erfahren. Aus den theoretisch berechneten Konzentrationen der Matrixelemente in den Probenlösungen und den tatsächlich vorhandenen lassen sich Faktoren ableiten, die zur Korrektur der experimentell bestimmten Probengehalte dienen. Das Verfahren setzt eine hinreichend gute Übereinstimmung zwischen den theoretisch berechneten und den experimentell bestimmten Probenkonzentrationen voraus. In der Tabelle 74 wird das Prinzip der Matrixkorrektur erläutert. Sie enthält die tatsächlichen Konzentrationen X_B, den theoretisch berechneten Probengehalt X_T, den aus beiden Gehalten ermittelten Korrekturfaktor F, den experimentell bestimmten Probengehalt X und den Probengehalt X_K, der sich nach der Matrixkorrektur ergibt. Die Angaben in der Tabelle 74 beziehen sich dabei lediglich auf das Matrixelement Mo in der Mischlösung I A und I C. Aus den relativen prozentualen Fehlern (f_X und f_{X_K}) kann die Effizienz des Korrekturverfahrens abgelesen werden. Wie die Daten in der Tabelle 74 belegen, führt die Matrixkorrektur zu einer beträchtlichen Steigerung der Genauigkeit. Das kommt besonders gut in den Korrekturer-

Tabelle 74

Matrixkorrektur bei den Matrixelement Mo in den Mischlösungen I A und I C

ML	P	X_B	X_T	F	X	f_X(%)	X_K	f_{X_K}(%)
IA	1	0.3	0.3011	0.996	0.2999	-0.05	0.2987	-0.43
	2	0.3	0.3026	0.991	0.3022	0.74	0.2996	-0.12
	3	0.3	0.3040	0.987	0.3004	0.15	0.2965	-1.18
	4	0.3	0.3055	0.982	0.2992	-0.28	0.2938	-2.07
	5	0.3	0.3069	0.977	0.3056	1.86	0.2987	-0.44
	6	0.3	0.3098	0.968	0.3075	2.51	0.2978	-0.73
IC	1	0.15	0.1540	0.974	0.1565	4.31	0.1524	1.61
	2	0.15	0.1552	0.966	0.1539	2.60	0.1487	-0.86
	3	0.15	0.1565	0.959	0.1557	3.77	0.1492	-0.54
	4	0.15	0.1577	0.951	0.1584	5.58	0.1506	0.40
	5	0.15	0.1590	0.943	0.1580	5.33	0.1491	-0.63
	6	0.15	0.1615	0.929	0.1576	5.05	0.1463	-2.45

Die Daten wurden dem Protokoll der Computerrechnung entnommen.

gebnissen der Mischlösung I C zum Ausdruck, bei der offensichtlich ziemlich starke Matrixeffekte auftraten. Bei ihr ist eine Verkleinerung des aus den Beträgen der Einzelfehler berechneten mittleren Fehlers der Mo-Bestimmung von 4.44 % auf 1.08 % zu verzeichnen (siehe dazu auch Tabelle 75). Der Grund für

Tabelle 75

Ergebnisse der Matrixkorrektur bei Mischlösung I

ML	EL	X_B	$\overline{X}$	$\overline{f}_X$(%)	$\overline{X}_K$	$\overline{f}_{X_K}$(%)
IA	Mo	0.30	0.303	0.93	0.298	0.83
	Cu	0.15	0.156	4.15	0.152	1.27
IB	Cd	0.30	0.306	2.03	0.303	0.82
	Cu	0.15	0.156	4.25	0.152	1.14
IC	Cd	0.30	0.313	4.76	0.301	0.92
	Mo	0.15	0.157	4.44	0.149	1.08

die hohe Leistungsfähigkeit des Korrekturverfahrens liegt zweifellos in der guten Übereinstimmung zwischen den theoretisch berechneten (X_T) und den experimentell bestimmten Probengehalten (X). Etwas größere Abweichungen, die gelegentlich zu konstatieren sind (siehe hierzu Probe 4 in Mischlösung I A), beruhen auf Meßfehlern.

Auch bei den anderen Matrixelementen wird eine ähnlich gute Übereinstimmung zwischen den auf theoretischer Basis berechneten und den experimentell bestimmten Probenkonzentrationen beobachtet. Das belegen die Korrekturergebnisse für die gesamte Mischlösung I, die in der Tabelle 75 zusammengestellt sind. Die Tabelle enthält den tatsächlichen Probengehalt des Matrixelements sowie die aus den Einzelwerten (X, X_K Tabelle 74) berechneten mittleren Probengehalte vor ($\overline{X}$) und nach der Matrixkorrektur ($\overline{X}_K$). Desweiteren sind in der Tabelle die aus den Beträgen der jeweiligen Einzelfehler (f_X, f_{X_K}, Tabelle 74) durch Mittelwertbildung berechneten mittleren Fehler ($\overline{f}_X$, $\overline{f}_{X_K}$) aufgelistet. Die Korrekturergebnisse zeigen, daß bei allen Bestimmungen eine erhebliche Steigerung der Genauigkeit resultiert. Das gilt natürlich in besonderem Maße für die Mischlösungen, bei denen starke Matrixeffekte zu verzeichnen sind, wie z.B. bei der Mischlösung I C. Bei ihr sinkt der mittlere Fehler des Cd-Bestimmung durch Matrixkorrektur von 4.76 % auf 0.92 %.

Die Matrixkorrektur schlägt sich natürlich auch in den aus den Beträgen der Einzelfehler berechneten mittleren Gesamtfehler ($\overline{f}_{ges}$) nieder. Er beträgt 3.43 % und kann durch Matrixkorrektur auf 1.01 % gesenkt werden (siehe Tabelle 76). Das entspricht einer Steigerung der Genauigkeit um einen Faktor von mehr als 3.

Ähnlich gute Korrekturergebnisse werden erhalten, wenn der KNECHT/STORK-Ausgleich zur Berechnung der Probenkonzentrationen herangezogen wird. Hierbei beträgt der mittlere Gesamtfehler für die experimentell bestimmten Probengehalte vor der Matrixkorrektur 2.80 % und nachher 0.92 %.

Es stellt sich die Frage, ob die Güte der Matrixkorrektur von den zur Berechnung der Intensitätsverhältnisse verwendeten Parametern, insbesondere aber von dem verwendeten Spek-

trum abhängt. Das von mir entwickelte Korrekturverfahren gewährleistet, daß die bei der Rechnung verwendeten Parameter das Korrekturergebnis nur in geringem Umfang beeinflussen können.

Tabelle 76 enthält eine Gegenüberstellung der Korrekturergebnisse, die einmal unter Verwendung des selbst bestimmten Chromröhrenspektrums (F+S) und zum anderen mit dem Literaturspektrum von LOOMIS/KEITH (L./K.) erzielt wurden. Beide Spektren sind dabei auch mit Hilfe der modifizierten KRAMERS-Formel dargestellt worden. Die Korrekturergebnisse sind in der Tabelle 76 in Form des mittleren Fehlers ($\overline{f}_{X_K}$) wiedergegeben, die für die Bestimmung des betreffenden Matrixelements in den Mischlösungen IA, IB und IC berechnet wurden. Zu Vergleichszwecken enthält die Tabelle ferner die mittleren Fehler für die experimentell bestimmten Probengehalte vor der Matrixkorrektur (exp), sowie die aus den mittleren Fehlern zugänglichen mittleren Gesamtfehler ($\overline{f}_{ges}$). Der mittlere Gesamtfehler dient dabei zur Abschätzung der Genauigkeit, mit der die Bestimmung eines Matrixelements in der Mischlösung I möglich ist.

Tabelle 76

Einfluß des Spektrums auf das Ergebnis der Matrixkorrektur

			Mittlerer relativer Fehler $\overline{f}_{X_K}$ (%)			
ML	EL	exp	F+S	F+S-KRAMERS	L./K.	L./K.-KRAMERS
1A	Mo	0.93	0.83	0.87	0.90	0.90
	Cu	4.15	1.27	1.26	1.33	1.31
1B	Cd	2.03	0.82	0.81	0.79	0.79
	Cu	4.25	1.14	1.13	1.20	1.18
1C	Cd	4.76	0.92	0.92	0.91	0.91
	Mo	4.44	1.08	1.11	1.15	1.15
$\overline{f}_{ges}$		3.43	1.01	1.02	1.05	1.04

Die Tabelle enthält die mittleren relativen Fehler für die Bestimmung der Matrixelemente in Mischlösung I.

Obgleich mit beiden Spektren - dem F+S-Zähler-Spektrum und demjenigen von LOOMIS/KEITH - recht unterschiedliche Intensitätsverhältnisse berechnet werden (vergleiche hierzu auch die in der Tabelle 72 auf Seite 164 zusammengestellten Eichkurvenparameter), wird die Güte der Matrixkorrektur dadurch kaum beeinflußt. Die Ursache hierfür beruht darauf, daß die Korrekturfaktoren durchweg klein sind und aus einem in sich geschlossenen System von theoretisch berechneten Eichkurvenparametern und theoretisch berechneten Intensitätsverhältnissen heraus ermittelt werden.

Es bleibt noch nachzutragen, daß die hier diskutierten Ergebnisse unter Verwendung eines effektiven Durchmessers für den Substanzfleck von 0.8 cm erhalten wurden. Wie man den effektiven Durchmesser auf empirischen Wege ermitteln kann, zeigt das nächste Kapitel.

19.7 Ermittlung des effektiven Durchmessers

Im Kapitel 16 wurde das Ausbreitungsverhalten der Probenlösung im Milliporefilter näher erläutert und auf die Möglichkeit hingewiesen, bei Matrixkorrekturen der Inhomogenität der Substanzverteilung durch Einführung eines effektiven Durchmessers gerecht zu werden. Deshalb sind bei der Mischlösung I Matrixkorrekturen durchgeführt worden, bei denen der Durchmesser des Substanzflecks in dem hier interessierenden Bereich systematisch verändert wurde. Die Ergebnisse der Untersuchung zeigt Tabelle 77. Sie enthält die mittleren Fehler ($\bar{f}_{X_K}$), die für die Bestimmung des betreffenden Matrixelements in den verschiedenen Mischlösungen (IA, IB, IC) ermittelt werden, und den aus ihnen berechneten mittleren Gesamtfehler ($\bar{f}_{ges}$) als Funktion des für die Matrixkorrektur verwendeten Durchmessers. Sowohl die mittleren Fehler - bei denen natürlich von Element zu Element graduelle Unterschiede auftreten - als auch die mittleren Gesamtfehler durchlaufen ein breites Minimum, dessen Lage etwas vom gewählten Ausgleichsverfahren abhängt. Es liegt für den mittleren Gesamtfehler, auf den sich die nachfolgende Diskussion stützt, beim KNECHT/STORK-Ausgleich bei einem Durchmesser von 0.73 cm und beim GAUSS-Ausgleich bei

Tabelle 77

Mittlerer prozentualer Fehler und mittlerer prozentualer Gesamtfehler als Funktion des Durchmessers

GAUSS-Ausgleich

		Durchmesser (cm)						
ML	EL	1.00	0.94	0.88	0.82	0.76	0.70	0.64
IA	Mo	0.57	0.52	0.56	0.75	0.99	1.30	1.63
	Cu	2.27	2.02	1.74	1.40	0.99	0.69	0.56
IB	Cd	1.16	1.09	0.97	0.85	0.77	0.70	0.66
	Cu	2.22	1.95	1.65	1.28	0.85	0.50	0.66
IC	Cd	1.91	1.64	1.30	0.95	0.89	1.30	1.97
	Mo	1.14	1.04	0.90	0.98	1.34	2.04	2.92
$\bar{f}_{ges}$		1.55	1.38	1.19	1.04	0.97	1.08	1.30

KNECHT/STORK-Ausgleich

		Durchmesser (cm)						
ML	EL	1.00	0.94	0.88	0.82	0.76	0.70	0.64
IA	Mo	0.69	0.64	0.59	0.53	0.55	0.73	1.00
	Cu	1.09	0.98	0.85	0.71	0.66	0.63	0.59
IB	Cd	1.02	1.00	0.95	0.90	0.83	0.78	0.71
	Cu	1.04	0.91	0.78	0.67	0.54	0.48	0.61
IC	Cd	1.83	1.59	1.30	1.00	0.90	1.18	1.72
	Mo	3.05	2.80	2.39	1.92	1.64	1.31	1.41
$\bar{f}_{ges}$		1.45	1.32	1.14	0.96	0.85	0.85	1.01

einem solchen von 0.76 cm. Der GAUSS-Ausgleich weist bei diesem optimalen Durchmesser einen etwas höheren Gesamtfehler auf; er ist jedoch bei beiden Ausgleichsverfahren - beim GAUSS-Ausgleich 0.97 % und beim KNECHT/STORK-Ausgleich 0.85 % - für röntgenfluoreszenzanalytische Bestimmungen außergewöhnlich gering. Wie aus der Tabelle 77 hervorgeht, ist eine genaue Kenntnis des effektiven Durchmessers nicht erforderlich. Er muß also für Probenlösungen unterschiedlicher Konzentration nicht jedesmal neu bestimmt werden. So führen Matrixkorrekturen

mit effektiven Durchmessern, die zwischen 0.70 und 0.90 cm liegen, durchweg zu guten Korrekturergebnissen, bei denen der mittlere Gesamtfehler bei der hier diskutierten Mischlösung 1.25 % nicht übersteigt.

Bei den Proben der Mischlösung I beträgt der Durchmesser des Substanzflecks auf der Vorderseite der Filter im Mittel etwa 1.0 cm. Die Substanzflecken, die sich auf der Filterrückseite abzeichnen, wurden bei der Mischlösung I nicht ausgewertet. Aus den in Kapitel 16 angegebenen Daten kann aber abgeschätzt werden, daß der Ausbreitungsdurchmesser hier etwa 10 % kleiner als auf der Vorderseite ist. Der für die Matrixkorrektur der Mischlösung I als optimal anzusehende Durchmesser von 0.75 cm ist also noch wesentlich kleiner als die experimentell bestimmten Ausbreitungsdurchmesser. Er grenzt eine Filterfläche ab, die weniger als 60 % derjenigen beträgt, die durch Ausmessen des Substanzflecks auf der Vorderseite des Filters bestimmt wird.

Aus dem im Kapitel 16 diskutierten Ausbreitungsverhalten ist zu entnehmen, daß der effektive Durchmesser mit steigender Substanzkonzentration größer wird. Da bei Analysen gelegentlich auch noch höhere Substanzkonzentrationen vorliegen, als bei den hier betrachteten Mischlösungen - wenn z.B. Elemente bestimmt werden sollen, die nur in geringer Konzentration in der zu analysierenden Probe vorkommen - wurde bei allen nachstehend wiedergegebenen Korrekturergebnissen und bei der Berechnung theoretischer Eichkurvenparameter (Kapitel 20) ein "mittlerer effektiver Durchmesser" von 0.80 cm verwendet.

19.8 Matrixkorrektur bei Analysen

Die Korrektur von Matrixeffekten erwies sich bei der Ermittlung der Konzentration von Matrixelementen in der Mischlösung I als außerordentlich erfolgreich und führte bei Probenlösungen, bei denen starke Matrixeffekte auftraten, zu einer beachtlichen Steigerung der Genauigkeit. Es ist deshalb naheliegend, auch die bei der Durchführung von Analysen auftretenden Matrixeffekte zu korrigieren. Das hierfür entwickelte Computerprogramm

wurde bereits auf Seite 155 erläutert. Seine Eignung ist an zwei Analysenbeispielen, bei denen aufgrund der Arbeitsweise Matrixeffekte unterschiedlicher Stärke auftreten, getestet worden: die W-Bestimmung im Wolframiterz mit Hilfe des Soda/Pottasche-Aufschlusses (Kapitel 13.6) und Bestimmungen, die im Rahmen der Analyse von BCS-Standards durchgeführt wurden (Kapitel 13.3). Die Ergebnisse der Matrixkorrektur enthält die Tabelle 78. Dort sind die prozentualen Probengehalte vor (X) und nach der Matrixkorrektur (X_K) sowie die aus den Abweichungen gegenüber den Bezugswerten (X_B) berechneten relativen prozentualen Fehlern (f_X und f_{X_K}) zusammengestellt.

Die Matrixkorrektur führt bei den BCS-Standards nur zu sehr kleinen Veränderungen gegenüber den experimentell bestimmten Probengehalten, die ja an sich schon sehr gut mit den Bezugswerten übereinstimmen. Offensichtlich gelang es unter den gewählten Untersuchungsbedingungen, Matrixeffekte weitgehend zu eliminieren, wie es hier indirekt durch die Korrekturrechnungen bestätigt wird. Lediglich bei der Pb-Bestimmung führt die Ma-

Tabelle 78

Ergebnisse der Matrixkorrektur bei Analysen

Probe	EL	X_B(%)	X(%)	f_X(%)	X_K(%)	f_{X_K}(%)
BCS 304	Ni	4.75	4.68	-1.47	4.68	-1.47
	Fe	4.71	4.68	-0.64	4.68	-0.64
BCS 385	Pb	2.24	2.15	-4.02	2.23	-0.45
	Zn	38.50	38.45	-0.13	38.69	0.48
	Cu	58.70	58.50	-0.34	58.79	0.14
Wolframit 1	W_β	56.42	55.34	-1.91	54.63	-1.40
	W_α		54.07	-4.17	54.53	-3.35
Wolframit 2	W_β	54.46	53.95	-0.94	54.24	-0.40
	W_α		52.80	-3.05	53.25	-2.22

Die Tabelle enthält die für die Bestimmung berechneten Mittelwerte. Bei der Wolframitanalyse wurde die Auswertung über die L_α- und L_β-Linie vorgenommen. Die Ergebnisse sind durch ein tiefgestelltes α bzw. β kenntlich gemacht. X_B ist der Bezugswert, X der gefundene Probengehalt und X_K der Probengehalt, der nach der Matrixkorrektur erhalten wird.

trixkorrektur zu einer signifikanten Resultatsverbesserung. Bei ihr treten in der Tat stärkere Matrixeffekte auf, da der niedrige Pb-Gehalt im BCS-Standard 385 und die geringe Intensität der Pb-L_α-Linie eine hohe Einwaage erforderlich machen. Dadurch treten aber hohe Cu- und Zn-Konzentrationen in der Probenlösung auf - beide Elemente sind Hauptbestandteile der analysierten Probe - die zu einer Verkleinerung des gemessenen Intensitätsverhältnisses führen, da die Absorptionskanten beider Elemente (Zn und Cu) zwischen der Pb-L_α-Linie und der K_α-Linie des inneren Standards (Co) liegen. Ein matrixbedingter Minderbefund ist die Folge.

Starke Matrixeffekte treten zweifellos bei der W-Bestimmung im Wolframiterz auf, da hier ein Schmelzaufschluß erforderlich ist. Als innerer Standard wurde Mo verwendet. Der vom Aufschlußmittel herrührende große Fremdsalzgehalt in den Probenlösungen führt dazu, daß die betrachteten Linien um so stärker geschwächt werden, je langwelliger sie sind. Demnach wird die Mo-K_α-Linie weniger stark geschwächt als die W-L_β- oder gar die W-L_α-Linie. Es kommt also zu systematischen Minderbefunden (vergleiche hierzu die experimentell bestimmten W-Gehalte mit den Bezugswerten in Tabelle 78). Die Matrixkorrektur führt demgemäß bei allen Proben zu höheren W-Gehalten, wie der Tabelle 78 zu entnehmen ist. Zwar werden auch nach der Korrektur noch etwas zu kleine Probengehalte ermittelt, doch kann eine deutliche Steigerung der Genauigkeit festgestellt werden. Während eine W-Bestimmung über die L_β-Linie zuverlässige Ergebnisse liefert, sind bei der Auswertung der L_α-Linie - auch nach der Matrixkorrektur - noch Fehler von 2 bis 3 % zu verzeichnen. Hierfür sind folgende Ursachen geltend zu machen: die hier skizzierte Matrixkorrektur hat den Charakter einer ersten Näherung, da bei ihr das tatsächliche Ausbreitungsverhalten nicht berücksichtigt wird. Die Annahme, daß der Substanzfleck und damit die auf das Filter aufgetragene Lösungsmenge immer gleich groß ist, ist in praxi nicht erfüllt. Diese Vernachlässigungen machen sich aber nur bei sehr starken Matrixeffekten bemerkbar.

20 Auswertung experimentell bestimmter Intensitätsverhältnisse mit Hilfe theoretisch berechneter Eichkurvenparameter

20.1 Einführung

Gelingt es, Intensitätsverhältnisse genau zu berechnen, so ist es möglich, die Auswertung von experimentell bestimmten Intensitätsverhältnissen anhand theoretisch berechneter Eichkurvenparameter vorzunehmen. Dadurch werden Kosten und Analysenzeit nicht unerheblich gesenkt. Das gilt insbesondere dann, wenn Proben unterschiedlicher Herkunft und Zusammensetzung anfallen. Zwei Verfahren wurden untersucht:

1. ein Verfahren, das ohne irgendwelche Vergleichsproben arbeitet und
2. ein Verfahren, bei dem die theoretisch berechneten Intensitätsverhältnisse mit Hilfe einer einzigen Vergleichsprobe korrigiert werden.

Vor- und Nachteile beider Verfahren werden anhand von Beispielen diskutiert.

Für die Rechnungen konnten die gleichen, nur geringfügig modifizierten Computerprogramme verwendet werden, wie für die in Kapitel 19 beschriebenen Matrixkorrekturen. Die Programme wurden bereits erläutert (siehe dazu Seite 155).

20.2 Auswertung experimentell bestimmter Intensitätsverhältnisse an absolut berechneten Eichkurvenparametern

Die Auswertung experimentell bestimmter Intensitätsverhältnisse an rein theoretisch berechneten Eichkurvenparametern hat den Vorteil, daß keinerlei Vergleichsproben hergestellt werden müssen. Das Verfahren setzt voraus, daß die in die Rechnung eingehenden Parameter hinreichend genau bekannt sind. Das ist aber durchaus nicht der Fall. Fluoreszenzquantenausbeuten, Massenschwächungskoeffizienten und die relative Intensitätsverteilung der Röhre sind mit einem Fehler von etwa 5 % behaftet, so daß den Vorteilen diese Verfahrens ein relativ großer Fehler als Nachteil gegenübersteht. Das zeigen auch die Ergebnisse, die bei der Mischlösung I und bei der Analyse von BCS-Standards erhalten wurde. Über sie wird nachstehend berichtet.

20.2.1 Auswertung experimentell bestimmter Intensitätsverhältnisse an berechneten Eichkurvenparametern bei Mischlösung I

Die Genauigkeit absolut berechneter Intensitätsverhältnisse hängt von den zur Berechnung verwendeten Parametern ab. Fluoreszenzquantenausbeuten und Absorptionskantensprünge wurden dem Buch von BERTIN (27) entnommen. Die Massenschwächungskoeffizienten stammten aus den INTERNATIONAL TABLES (28) bzw. wurden - für das Milliporefilter - selbst bestimmt (siehe hierzu Seite 129). Die relativen Intensitäten der K_α-Linien ließen sich aus den Tabellen von SAGEL (41) berechnen. Für das Intensitätsverhältnis von K_β- zu K_α-Linie wurde beim Zn ein experimentell bestimmter Wert eingesetzt. Die aufgezählten Parameter blieben bei allen Rechnungen unverändert. Um den Einfluß des Spektrums auf die Auswertungsergebnisse zu demonstrieren, wurden den Berechnungen zwei verschiedene Spektren - das selbst ermittelte F+S-Zähler-Spektrum und das von LOOMIS/KEITH - zugrunde gelegt. Tabelle 79 enthält die berechneten und die experimentell bestimmten Eichkurvenpara-

Tabelle 79

Theoretisch berechnete und experimentell bestimmte Eichkurvenparameter bei Mischlösung I

EL	Spektrum	a	b	f_a(%)
Cd	exp.	1.415	-0.026	--
Mo	exp.	3.863	-0.019	--
Cu	exp.	11.963	-0.114	--
Cd	F+S	1.369	-0.018	-3.25
Mo	F+S	4.003	-0.019	3.62
Cu	F+S	13.242	-0.128	10.69
Cd	L./K.	1.328	-0.018	-6.15
Mo	L./K.	3.442	-0.018	10.90
Cu	L./K.	13.629	-0.130	13.93

Mit exp. wurden die experimentell bestimmten Eichkurvenparameter gekennzeichnet.

meter. Aus ihnen läßt sich bereits die Genauigkeit der zu berechnenden Probenkonzentrationen abschätzen. Der Tabelle ist zu entnehmen, daß die mit dem selbst bestimmten Spektrum (F+S) berechneten Eichkurvenparameter besser mit den experimentell bestimmten übereinstimmen, als diejenigen, die mit Hilfe des Literaturspektrums von LOOMIS/KEITH (L./K.) berechnet wurden. Die Abweichungen f_a zwischen den experimentell bestimmten Steigungswerten und den berechneten betragen beim F+S-Zähler-Spektrum für Cd und Mo weniger als 4 % und beim Cu etwas mehr als 10 %, wobei als Bezugswert der experimentell bestimmte Steigungswert dient. Dabei wird für Cd eine etwas zu kleine und für Cu eine etwas zu große Steigung berechnet, so daß bei bei der Auswertung von gemessenen Intensitätsverhältnissen an den berechneten Eichkurven für Cu durchweg etwas zu kleine und für Cd etwas zu große Probengehalte ermittelt werden. Das bestätigen auch die in der Tabelle 80 zusammengestellten Auswertungsergebnisse. Sie werden hier mit denjenigen verglichen, die durch Auswertung an experimentell bestimmten Eichkurvenparametern erhalten wurden. Die Tabelle enthält die mittleren

Tabelle 80

Mit theoretisch berechneten Eichkurvenparametern ermittelte Probengehalte bei Mischlösung I

			experimentell		F+S-Zähler-Sp.		Spektrum L./K.	
ML	EL	X_B	$\bar{X}$	$\bar{f}_X$(%)	$\bar{X}$	$\bar{f}_X$(%)	$\bar{X}$	$\bar{f}_X$(%)
IA	Mo	0.30	0.303	0.93	0.292	2.64	0.339	13.06
	Cu	0.15	0.156	4.15	0.142	5.19	0.138	7.78
IB	Cd	0.30	0.306	2.03	0.310	3.37	0.320	6.57
	Cu	0.15	0.156	4.25	0.142	5.10	0.139	7.69
IC	Cd	0.30	0.313	4.76	0.319	6.19	0.328	9.48
	Mo	0.15	0.167	4.44	0.151	1.19	0.175	17.03
$\bar{f}_{ges}$				3.43		3.95		10.27

Probengehalte ($\overline{X}$) und die mittleren Fehler ($\overline{f}$), die in üblicher Weise aus den 6 Einzelwerten berechnet werden, die man für jedes Matrixelement in der betreffenden Mischlösung (IA, IB, IC) erhält (vergleiche dazu Tabelle 74 und 75 auf Seite 168). Des weiteren sind die tatsächlichen Probengehalte der Matrixelemente X_B aufgeführt. Der aus den mittleren Fehlern berechnete mittlere Gesamtfehler ($\overline{f}_{ges}$) beträgt für die an experimentell bestimmten Eichkurvenparametern ermittelten Probengehalte 3.43 %. Er liegt damit nur wenig niedriger als der mittlere Gesamtfehler (3.95 %), den man mit theoretisch berechneten Eichkurvenparametern erhält, wenn zur Berechnung das F+S-Zähler-Spektrum verwendet wird. Das liegt aber hier daran, daß sich die Fehler teilweise kompensieren, die durch Matrixeffekte auftreten und die der Berechnung der Eichkurvenparameter innewohnen. Wesentlich größer ist der mittlere Gesamtfehler, wenn das Spektrum von LOOMIS/KEITH zur Berechnung der Parameter herangezogen wird. Er beträgt 10.27 %. Die vorgefundenen Fehler liegen dabei in einem Bereich, der für die Auswertung an theoretisch berechneten Eichkurven erwartet werden muß.

Auf einen Zusammenhang soll noch aufmerksam gemacht werden. Entgegen den Erwartungen weichen die für die Cu-Eichkurve berechneten Parameter recht stark von den experimentell bestimmten ab, obgleich die Cu-K_α-Linie von allen Fluoreszenzlinien den geringsten Abstand zur Zn-K_β-Linie (innerer Standard) hat, wellenlängenabhängige Effekte also in diesem Fall am besten eliminiert werden sollten. Dies ist offensichtlich eine Folge der hier notwendigen Verquickung des experimentell bestimmten Intensitätsverhältnisses von K_β- zu K_α-Linie beim Zn und den anhand von Tabellen berechneten relativen Intensitäten der K_α-Linien. Durch eine Optimierung der Parameter müßte es demnach möglich sein, bei der Cu-Bestimmung eine Verbesserung der Genauigkeit zu erzielen.

20.2.2 Ermittlung von Probengehalten mit theoretisch berechneten Eichkurvenparametern

Es wurde versucht, Analysenergebnisse mit Hilfe theoretisch berechneter Eichkurvenparameter zu ermitteln. Exemplarisch

wird dies an einigen Probenbestandteilen von BCS-Standards demonstriert. Auch hier werden zunächst experimentell bestimmte und berechnete Eichkurvenparameter verglichen. Sie sind in der Tabelle 81 zusammengestellt.

Tabelle 81

Theoretisch berechnete und experimentell bestimmte Eichkurvenparameter bei BCS-Standards

EL	Spektrum	a	b	f_a(%)
Zn	exp.	7.517	0.003	--
Cu	exp.	7.308	-0.002	--
Ni	exp.	7.265	0.007	--
Fe	exp.	5.896	0.002	--
Zn	F+S	6.821	0.0055	-9.26
Cu	F+S	7.054	0.0094	-3.48
Ni	F+S	7.381	-0.0002	1.60
Fe	F+S	6.312	0.0005	7.06
Zn	L./K.	6.179	0.0045	17.80
Cu	L./K.	6.578	0.0083	-9.99
Ni	L./K.	7.100	-0.0002	-2.27
Fe	L./K.	6.616	0.0006	12.21

Wie man sieht, liefert auch hier das F+S-Zähler-Spektrum Eichkurvenparameter, die viel besser mit den experimentell ermittelten übereinstimmen als diejenigen, zu deren Berechnung das Literaturspektrum von LOOMIS/KEITH diente. Die Abweichungen (f_a) zwischen experimentell bestimmtem und berechnetem Steigungswert liegen bei den mit dem F+S-Zähler-Spektrum berechneten Eichkurven durchweg unter 10 %. Im Durchschnitt betragen sie 5.4 %. Demgegenüber werden bei Verwendung des Literaturspektrums Fehler bis zu 18 % beobachtet. Die Abweichungen betragen dabei im Durchschnitt ca. 10 %. Sie werden - wie zu erwarten - um so größer, je weiter die betrachtete Linie von der des inneren Standards (Co) entfernt ist. Sie sind jedoch bei der Fe-Eichkurve größer als aufgrund der Lage der

Linien zu erwarten wäre, wobei die berechneten Steigungswerte durchweg zu hoch sind. Die Ursache ist in einem Effekt zu sehen, der nur bei langwelligen Fluoreszenzlinien Bedeutung erlangt. Aufgrund der berechneten Detektoreffizienz sollte die Empfindlichkeit des Zählers für die Fe-K_α-Linie größer als für die Co-K_α-Linie sein. Tatsächlich nimmt aber die Effizienz von Co zum Fe ab. Das liegt daran, daß für Linien, deren Wellenlänge gleich oder größer als die der Co-K_α-Linie ist, bei der Auswertung über den F-Zähler - hier wurde mit dem F+S-Zähler gearbeitet - unter den hier vorliegenden Untersuchungsbedingungen nur noch der Hauptpeak, nicht aber der Escape-Peak gemessen wird. Dadurch kann eine Verringerung der Intensität von mehr als 10 % auftreten. Es ist aber sehr schwierig, Escape-Peaks bei der Berechnung der Detektoreffizienz zu berücksichtigen*). Daß die bei der Steigung der Fe-Eichkurve gefundene Abweichung tatsächlich der hier verwendeten Detektoreffizienz-Funktion zuzuschreiben ist, kann der Tabelle 82 entnommen werden, die Eichkurvenparameter enthält, die ohne Berücksichtigung der Detektoreffizienz mit dem F+S-Zähler-Spektrum berechnet wurden.

Tabelle 82

Mit dem F+S-Zähler-Spektrum berechnete Eichkurvenparameter bei BCS-Standards (ohne Detektorkorrektur)

	experimentell		F+S-Zähler-Spektrum		
EL	a	b	a	b	f_a(%)
Zn	7.517	0.003	6.910	0.006	8.08
Cu	7.308	-0.002	6.944	0.009	4.98
Ni	7.265	0.007	7.006	0.000	3.57
Fe	5.896	0.002	6.043	0.001	2.49

*) Probleme dieser Art lassen sich mit einer geeigneten Diskriminatorschaltung umgehen. Siehe hierzu auch BERTIN, Prinziples and Practice of X-Ray Spektrometric Analysis, Seite 315 ff.

Vergleicht man die in den Tabellen 81 und 82 zusammengestellten Eichkurvenparameter, so zeigt sich, daß die Übereinstimmung zwischen berechneten und experimentell bestimmten Parametern bei der Fe-Eichkurve jetzt wesentlich besser ist. Die Abweichung bei der Steigung beträgt nun nur noch 2.5 % gegenüber 7 % bei Berücksichtigung der Detektoreffizienz. Auch für die anderen Eichkurven sind die Abweichungen zwischen experimentell bestimmtem und berechnetem Steigungswert durchweg unter 10 % und betragen im Mittel 4.8 %. Sie liegen bei den Elementen Fe und Ni unter 4 %, bei Cu und Zn zwischen 4 und 8 %. Die Abweichungen werden dabei um so größer, je weiter die betrachtete Linie von der des inneren Standards entfernt ist. Tabelle 83 enthält Probengehalte, die mit den berechneten Eichkurvenparameter des F+S-Zähler-Spektrums ermittelt wurden. Die Auswertung erfolgte dabei einmal mit und einmal

Tabelle 83

An theoretisch berechneten Eichkurvenparametern ermittelte Probenzusammensetzung von BCS-Standards

			theoretisch berechnete Parameter			
			mit Detektor		ohne Detektor	
P	EL	X_B(%)	X(%)	f(%)	X(%)	f(%)
385	Cu	58.70	60.27	2.67	61.23	4.31
385	Zn	38.50	42.27	9.79	41.73	8.39
304	Ni	4.75	4.68	-1.47	4.93	3.79
304	Fe	4.71	4.38	-7.01	4.58	-2.76

			experimentell bestimmte Parameter			
			mit Detektor		ohne Detektor	
P	EL	X_B(%)	X(%)	f(%)	X(%)	f(%)
385	Cu	58.70	58.50	-0.17	61.23	4.31
385	Zn	38.50	38.45	-0.11	41.73	8.39
304	Ni	4.75	4.68	-1.47	4.93	3.79
304	Fe	4.71	4.68	-0.64	4.58	-2.76

ohne Berücksichtigung der Detektoreffizienz. Den berechneten Probengehalten werden die Referenzwerte (X_B) und die rein experimentell bestimmten Gehalte gegenübergestellt. Die Ergebnisse zeigen, daß eine Auswertung experimentell bestimmter Intensitätsverhältnisse an theoretisch berechneten Eichkurven möglich ist. Die dabei auftretenden Fehler sind aber durchweg größer als bei Verwendung experimentell bestimmter Eichkurvenparameter. Analysen sind mit guter Genauigkeit nur

dann durchführbar, wenn die betrachteten Fluoreszenzlinien von zu bestimmendem Element und innerem Standard unmittelbar benachbart liegen. In diesen Fällen sind Fehler von weniger als 5 % realisierbar, wie die Resultate der Ni- und Fe-Bestimmung (Tabelle 83) zeigen. Je weiter die Fluoreszenzlinien von Standard und Element entfernt sind, um so genauer müssen alle wellenlängenabhängigen Faktoren, insbesondere aber das Röhrenspektrum, bekannt sein.

20.3 Auswertung experimentell bestimmter Intensitätsverhältnisse mit theoretisch berechneten Eichkurvenparametern unter Verwendung einer Vergleichsprobe

Den vorstehenden Ausführungen ist zu entnehmen, daß es im Prinzip möglich ist, die Auswertung gemessener Intensitätsverhältnisse an rein theoretisch berechneten Eichkurvenparametern vorzunehmen. Der Nachteil dieses Verfahrens ist, daß die Analysenfehler beträchtlich größer sind als bei der Auswertung mit experimentell bestimmten Eichkurvenparametern. Das gilt insbesondere dann, wenn Elemente zu bestimmen sind, deren Fluoreszenzlinien viel kurzwelliger oder viel langwelliger als die des inneren Standards liegen. Nur mit einer intensiven, aber schwierig durchführbaren Optimierung aller in die Rechnung eingehender Parameter ist es dann möglich, die Fehler auf einem akzeptablen Niveau zu halten. Die Vorteile beider Methoden, die hohe Genauigkeit bei der Auswertung mit experimentell bestimmten Eichkurvenparametern auf der einen Seite und die niedrigen Kosten und kurzen Analysenzeiten bei der Verwendung berechneter Parameter auf der anderen Seite, lassen sich vereinigen, wenn man theoretisch berechnete und experimentell bestimmte Intensitätsverhältnisse bei der Berechnung der Eichkurvenparameter verknüpft. Dadurch können die in ihrer Gesamtheit nur schwierig zu erfassenden wellenlängenabhängigen Faktoren korrigiert werden, die die Berechnung erschweren. Dazu leitet man aus einem gemessenen und einem parallel hierzu berechneten Intensitätsverhältnis einen Faktor ab, der auf die zur Berechnung der Eichkurvenparameter ermittelten theoretischen Intensitätsverhältnisse übertragen wird. Im Prinzip sind damit für eine Analyse nur noch

zwei Proben vorzubereiten: die zu analysierende Probe und eine Vergleichsprobe, die alle in der Analysenprobe zu bestimmenden Elemente in definierter Konzentration enthält, wobei beide Proben zusätzlich den inneren Standard enthalten.

Die Eignung dieses Verfahrens zur Durchführung von Analysen wird durch Berechnungen des Probengehaltes von Mischlösungen und bei der Analyse von BCS-Standards nachgewiesen. Die Ergebnisse werden in den folgenden Abschnitten diskutiert. Von dem oben geschilderten Prinzip wurde dabei insofern etwas abgewichen, indem der Korrekturfaktor aus dem gemessenen und dem berechneten Intensitätsverhältnis eines Eichpunkts im mittleren Eichkurvenbereich ermittelt wurde. Mit ihm lassen sich die berechneten Intensitätsverhältnisse der anderen Eichkurvenpunkte korrigieren, um dann daraus die Eichkurvenparameter zu berechnen. Dadurch brauchten die bereits vorhandenen Computerprogramme nur geringfügig geändert zu werden.

20.3.1 Ermittlung der Konzentration der Matrixelemente in Mischlösung I mit berechneten Eichkurvenparametern

Die Eignung des oben skizzierten Verfahrens läßt sich gut abschätzen, wenn man die theoretisch berechneten mit den experimentell bestimmten Eichkurvenparametern vergleicht. Sie können der Tabelle 84 entnommen werden (siehe Seite 185). Um den Einfluß des Spektrums auf die berechneten Eichkurvenparameter untersuchen zu können, wurden Rechnungen mit dem F+S-Zähler-Spektrum und dem Literaturspektrum von LOOMIS/KEITH durchgeführt. Wie aus der Tabelle hervorgeht, ist der Einfluß des Spektrums auf die berechneten Parameter äußerst gering. Die berechneten Steigungswerte (a) stimmen außerordentlich genau mit den experimentell ermittelten überein. Die Abweichungen (f_a) betragen dabei maximal 2 % und liegen im Durchschnitt sogar unter 1 %. Entsprechend gut ist auch, wie Tabelle 85 zeigt, die Übereinstimmung zwischen den experimentell ermittelten Probengehalten und denjenigen, die unter Verwendung der berechneten Eichkurvenparameter erhalten werden. Die Probengehalte sind in der Tabelle 85 wieder-

Tabelle 84

Unter Verwendung einer Vergleichsprobe berechnete Eichkurvenparameter für Mischlösung I

EL	Spektrum	a	b	f_a(%)
Cd	exp.	1.415	-0.026	--
Mo	exp.	3.863	-0.019	--
Cu	exp.	11.963	-0.114	--
Cd	F+S	1.387	-0.018	-1.92
Mo	F+S	3.890	-0.019	0.70
Cu	F+S	11.938	-0.116	-0.21
Cd	L./K.	1.388	-0.018	-1.91
Mo	L./K.	3.892	-0.020	0.75
Cu	L./K.	11.935	-0.114	-0.23

rum in Form von Mittelwerten ($\overline{X}$) angegeben, die für die Matrixelemente der Mischlösung I berechnet werden. Des weiteren enthält die Tabelle den mittleren Fehler für die Bestimmung des Matrixelements in der betreffenden Mischlösung ($\overline{f}_x$) und den mittleren Gesamtfehler ($\overline{f}_{ges}$). Wie man erkennt, stimmen die Probengehalte (Mittelwerte) und die mittleren Fehler unabhängig von dem zur Berechnung der Parameter verwendeten Spektrum sehr gut mit den experimentell ermittelten Werten überein. Das zeigt sich auch in dem mittleren Gesamtfehler. Er beträgt für die experimentell berechneten Probengehalte 3.43 % und 3.44 % für die, die an theoretisch berechneten Eichkurven ermittelt werden.

Bei einer so guten Übereinstimmung ist es auch sinnvoll, Matrixkorrekturen durchzuführen. Die Ergebnisse sind ebenfalls in der Tabelle 85 enthalten. Durch die Matrixkorrekturen sinken erwartungsgemäß die mittleren Fehler beträchtlich. Das zeigt sich auch sehr deutlich am mittleren Gesamtfehler, der für die mit berechneten Eichkurvenparametern ermittelten Probengehalte sich auf 1.3 % verringert. Einzelheiten können der Tabelle 85 entnommen werden.

Tabelle 85

Mit theoretisch berechneten Eichkurvenparametern ermittelte Probengehalte bei Mischlösung I

ohne Matrixkorrektur

			experimentell		F+S-Zähler-Sp.		Spektrum L./K.	
ML	EL	X_B	$\overline{X}$	$\overline{f}_X$(%)	$\overline{X}$	$\overline{f}_X$(%)	$\overline{X}$	$\overline{f}_X$(%)
IA	Mo	0.30	0.303	0.93	0.300	0.88	0.301	0.88
	Cu	0.15	0.156	4.15	0.157	4.48	0.157	4.42
IB	Cd	0.30	0.306	2.03	0.306	2.07	0.306	2.11
	Cu	0.15	0.156	4.25	0.157	4.59	0.157	4.52
IC	Cd	0.30	0.313	0.476	0.314	4.85	0.315	4.90
	Mo	0.15	0.157	4.44	0.156	3.74	0.156	3.90
$\overline{f}_{ges}$				3.43		3.44		3.46

mit Matrixkorrektur

			experimentell		F+S-Zähler-Sp.		Spktrum L./K.	
ML	EL	X_B	$\overline{X}_K$	$\overline{f}_{X_K}$(%)	$\overline{X}_K$	$\overline{f}_{X_K}$(%)	$\overline{X}_K$	$\overline{f}_{X_K}$(%)
IA	Mo	0.30	0.298	0.83	0.296	1.50	0.296	1.52
	Cu	0.15	0.152	1.27	0.152	1.59	0.152	1.59
IB	Cd	0.30	0.303	0.82	0.303	0.85	0.303	0.83
	Cu	0.15	0.152	1.14	0.152	1.47	0.152	1.46
IC	Cd	0.30	0.301	0.92	0.301	0.96	0.301	0.96
	Mo	0.15	0.149	1.08	0.148	0.139	0.148	1.41
$\overline{f}_{ges}$				1.01		1.29		1.30

20.3.2 Ermittlung der Zusammensetzung von BCS-Standards mit theoretisch berechneten Eichkurvenparametern

Die guten Ergebnisse, die bei der Ermittlung der Konzentration der Matrixelemente in Mischlösung I erhalten wurden, sollten natürlich auch auf die Durchführung analytischer Bestimmungen übertragbar sein. Dies wird bei der Bestimmung

einiger Elemente in BCS-Standards demonstriert. In der Tabelle 86 werden die experimentell bestimmten und die berechneten Eichkurvenparameter verglichen, wobei der Berechnung einmal das F+S-Zähler-Spektrum und zum anderen das Literaturspektrum von LOOMIS/KEITH zugrunde gelegt wurde.

Tabelle 86

Unter Verwendung einer Vergleichsprobe berechnete Eichkurvenparameter für die Analyse von BCS-Standards

EL	Spektrum	a	b	f_a(%)
Zn	exp.	7.516	0.003	--
Cu	exp.	7.308	-0.003	--
Ni	exp.	7.265	0.007	--
Fe	exp.	5.896	0.002	--
Zn	F+S	7.485	0.006	0.42
Cu	F+S	7.214	0.010	1.29
Ni	F+S	7.333	0.000	0.94
Fe	F+S	5.892	0.001	-0.07
Zn	L./K.	7.488	0.006	-0.38
Cu	L./K.	7.217	0.009	1.25
Ni	L./K.	7.333	0.000	0.93
Fe	L./K.	5.891	0.001	-0.08

Wie aus der Tabelle 86 hervorgeht, stimmen auch bei den hier betrachteten Elementen die experimentell ermittelten und die berechneten Eichkurvenparameter sehr gut überein. Die Abweichungen in den Steigungswerten liegen in allen Fällen unter 1.3 %. Im Durchschnitt betragen sie 0.7 %. Die Eichkurvenparameter werden nur sehr wenig von dem zur Berechnung verwendeten Spektrum beeinflußt. Tabelle 87 enthält die mit Hilfe der in Tabelle 86 angegebenen Eichkurvenparameter berechneten Probengehalte. Auf die Mitteilung der Ergebnisse der Matrixkorrektur wird dabei verzichtet, da sie bei den hier betrachteten Elementen zu keiner wesentlichen Verbesserung der Resultate führt. Die mit den theoretisch berechneten Eichkur-

Tabelle 87

Mit theoretisch berechneten Eichkurvenparametern ermittelte Probengehalte von BCS-Standards

			experimentell		theoretisch berechnete Parameter			
					F+S-Zähler-Sp.		Spektrum L./K.	
P	EL	X_B(%)	X(%)	f(%)	X(%)	f(%)	X(%)	f(%)
385	Cu	58.70	58.50	-0.17	58.93	0.38	58.91	0.36
385	Zn	38.50	38.45	-0.11	38.51	0.03	38.51	0.03
304	Ni	4.75	4.68	-1.47	4.71	-0.84	4.71	-0.84
304	Fe	4.71	4.68	-0.64	4.69	-0.42	4.69	-0.42

Die Berechnung der Eichkurvenparameter erfolgte unter Verwendung einer Vergleichsprobe.

venparametern bestimmten Probengehalte weichen, wie aus der Tabelle zu ersehen ist, nur wenig von den Referenzwerten und den an experimentell ermittelten Eichkurven bestimmten Gehalten ab. Die Fehler gegenüber den Referenzwerten liegen durchweg unter 1 %. Das Ergebnis beweist, daß mit dem beschriebenen Verfahren eine Bestimmung von Probengehalten ohne Einschränkung der Genauigkeit gegenüber dem rein experimentellen Auswertungsverfahren möglich ist.

21 Zusammenfassung

Der Hauptanwendungsbereich der Röntgenfluoreszenzanalyse ist die routinemäßige Produktionskontrolle von Proben ähnlicher Zusammensetzung. Aus diesem Grund sind nur wenige Verfahren bekannt, die röntgenfluoreszenzanalytische Bestimmungen beliebiger Elementgemische in stark wechselndem Probenmaterial mit hoher Genauigkeit zulassen. Ziel dieser Arbeit ist es, mit Hilfe der Milliporefilter-Technik einen Beitrag zur Schließung dieser Lücke zu leisten. Des weiteren sollen Fehlerquellen bei diesem Verfahren aufgezeigt, Wege zu deren Beseitigung gewiesen und der Arbeitsaufwand vermindert werden.

Die Milliporefilter-Technik baut auf den von GJAVOTCHANOFF und SCHMIDT entwickelten Analysenverfahren auf, verwendet zur Erzeugung von dünnen Schichten aber Milliporefilter, die sich hierfür als besonders gut geeignet erwiesen haben. Das Verfahren ist sehr einfach in der Handhabung: geringe Probenvolumina der Eich- und Analysenlösungen - vorzugsweise 10 µl - werden auf das Filter aufgetragen und die so präparierte Probe nach dem Trocknen vermessen. Allen Probenlösungen wird dabei ein innerer Standard zugesetzt. Er kompensiert Ungenauigkeiten beim Abmessen der aufzutragenden Probenvolumina und vermag Matrixeffekte zuverlässig zu eliminieren. Zwar führt der innere Standard zu einer Vergrößerung der Meßzeit und des statistischen Meßfehlers, doch gelingt es mit ihm, die Genauigkeit des Verfahrens wesentlich zu verbessern, denn sie wird durch matrixbedingte Fehler, Ungenauigkeiten beim Abmessen des aufzutragenden Probenvolumens und durch geringe Unterschiede im Ausbreitungsverhalten begrenzt. Die mit der Milliporefilter-Technik bestimmten Gehalte zeichnen sich durch eine außergewöhnlich große Reproduzierbarkeit aus. Dies beruht nicht zuletzt auch darauf, daß sich Lösungen gleicher Zusammensetzung in Milliporefiltern nahezu gleichartig ausbreiten, ohne daß es dabei zu einer Trennung der Kationen kommt. Das Studium des Ausbreitungsverhaltens liefert das Ergebnis, daß sich die Substanz auf der Vorderseite der Filter und an der Ausbreitungsgrenze anreichert. Sie ist dem-

nach sowohl in der horizontalen als auch in der vertikalen Ausbreitungsrichtung inhomogen im Filter verteilt. Beide Filterseiten sind gleichermaßen zur Auswertung geeignet. Allerdings führt die Absorption des Milliporefilters bei der Auswertung der Rückseiten zu einem starken Intensitätsverlust, wenn langwellige Fluoreszenzlinien vermessen werden. Unabhängig von der verwendeten Filterseite hängt die Güte der Eichkurven entscheidend davon ab, wie gut der innere Standard dem zu bestimmenden Element angepaßt ist, er also die Matrixeffekte auszugleichen vermag, die auf die betrachtete Linie einwirken. Das Studium von Eichkurven mit angepaßtem und nicht angepaßtem Standard zeigt, daß es grundsätzlich möglich ist, sehr viele Elemente einer Probe mit Hilfe eines einzigen inneren Standards zu bestimmen. Die Genauigkeit der Analysen wird in diesem Fall durch Matrixeffekte begrenzt. Sie können anhand von Mischlösungen nachgewiesen und ihre Größe abgeschätzt werden. Die Untersuchungen haben dabei gezeigt, daß für Elemente, für die der innere Standard günstig gewählt worden ist, nur relativ kleine Fehler beobachtet werden, die im allgemeinen 1 - 2 % nicht überschreiten. Bei schlechter angepaßtem innerem Standard treten hingegen Fehler auf, die unter ungünstigen Umständen 7 % erreichen und übersteigen können. Die an den Mischlösungen gewonnenen Einblicke gestatten es, Arbeitsbedingungen für die Durchführung von Analysen festzulegen, unter denen alle in einer Probe enthaltenen Elemente unter Verwendung eines einzigen inneren Standards zuverlässig und genau bestimmt werden können. Die mitgeteilten Analysenergebnisse belegen das.

Soll nur ein einziges Element in einer Probe bestimmt werden, so wird man diesem den inneren Standard optimal anpassen. In diesem Fall können sehr genaue Analysenresultate auch ohne Matrixkorrektur erhalten werden. Sind dagegen mehrere Elemente in Proben mit stark wechselnder Zusammensetzung zu bestimmen, lassen sich auch bei günstig gewählten Arbeitsbedingungen Matrixeffekte nie ganz ausschalten, so daß es in diesen Fällen sinnvoll ist, rechnerische Matrixkorrekturen anzubringen, um systematische Fehler zu vermeiden. Dazu ist die Kenntnis der Massenschwächungskoeffizienten des Milli-

porefilters und des Spektrums der verwendeten Chromröhre erforderlich. Die Massenschwächungskoeffizienten sind durch Absorptionsmessung zugänglich, die relative Intensitätsverteilung des Spektrums kann durch Auswertung von Streuspektren ermittelt werden.

Durch rechnerische Matrixkorrekturen kann für alle in der Probe zu bestimmenden Elemente eine sehr hohe Analysengenauigkeit gewährleistet werden. Durch sie läßt sich beispielsweise für Mischlösung I der mittlere Gesamtfehler, der aus den Beträgen der Einzelfehler aller Bestimmungen als Mittelwert berechnet wird, von 3.4 % auf weniger als 1 % senken. Um so gute Korrekturergebnisse zu erzielen, ist es notwendig, bei den Rechnungen einen effektiven Durchmesser des Substanzflecks zu verwenden, um mit ihm der inhomogenen Substanzverteilung im Filter in einfacher Form Rechnung zu tragen. Demgegenüber können die von vornherein sehr guten Ergebnisse der Analyse von BCS-Standards erwartungsgemäß durch Matrixkorrektur nicht wesentlich verbessert werden. Indirekt wird hierdurch bestätigt, daß es mit der gewählten Arbeitsweise, in die die Ergebnisse der systematischen Voruntersuchungen eingingen, gelang, Matrixeffekte weitgehend zu eliminieren.

Eine wesentliche Verringerung von Arbeitszeit und auch von Kosten pro Analyse ist dann zu erreichen, wenn es gelingt, Eichkurven auf theoretischem Wege hinreichend genau zu berechnen, um daran experimentell bestimmte Intensitätsverhältnisse auswerten zu können. Zwei Verfahren werden vorgestellt:

1. die Intensitätsverhältnisse werden direkt nach der Fundamental Parameter-Methode berechnet und daraus Eichkurven abgeleitet;
2. die theoretisch berechneten Intensitätsverhältnisse werden mit Hilfe einer experimentellen Vergleichsprobe korrigiert, wodurch wellenlängenabhängige Faktoren, die theoretisch nur unzulänglich mit hinreichender Genauigkeit berechnet werden können, eliminierbar sind.

Beim 1. Verfahren sind die theoretisch berechneten Eichkurvenparameter vom verwendeten Anregungsspektrum abhängig. Das von mir ermittelte Chromröhrenspektrum erwies sich dabei dem Literaturspektrum von LOOMIS/KEITH überlegen, auf dessen Grund-

lage ebenfalls Parameter berechnet wurden. Probengehalte lassen sich allerdings bei diesem Verfahren nur bei solchen Elementen mit der für analytische Belange notwendigen Genauigkeit berechnen, bei denen die Fluoreszenzlinien von zu bestimmendem Element und innerem Standard unmittelbar benachbart sind.

Das 2.Verfahren, das mit einer einzigen Vergleichsprobe arbeitet, erwies sich bei der Durchführung als wesentlich unproblematischer und deshalb für die analytische Praxis geeigneter. Die Lage der Fluoreszenzlinie des zu bestimmenden Elements bezüglich der des inneren Standards und das für die Berechnung verwendete Spektrum sind für die Zuverlässigkeit der berechneten Eichkurvenparameter von untergeordneterer Bedeutung, so daß hier - ohne Einschränkung der Genauigkeit - auch Literaturspektren verwendet werden können. Die mit dem 2. Verfahren berechneten Probengehalte halten einem Vergleich mit den rein experimentell ermittelten stand.

Abschließend darf man feststellen, daß die Milliporefilter-Technik allen Anforderungen genügt, die an ein zuverlässiges Analysenverfahren gestellt werden müssen. Sie zeichnet sich durch hohe Analysengenauigkeiten aus. Neben dem Einsatz für wechselndes Probenmaterial erscheint die Milliporefilter-Technik auch für die Routineanalytik stets ähnlicher Proben geeignet.

Abkürzungsverzeichnis

Für Begriffe und Formelgrößen sind die in der Literatur üblicherweise verwendeten Symbole benutzt worden.
Bei den Fehlern handelt es sich stets um relative Fehler. Sie werden - wie auch die Gütekoeffizienten - grundsätzlich in % angegeben.
Die Mittelwerte von Formelgrößen sind durch einen Querstrich über dem betreffenden Symbol gekennzeichnet, so bedeutet X "Probengehalt" und $\overline{X}$ der aus mehreren X-Werten berechnete Mittelwert.

Es bedeuten:

A	Fläche
A	Polarisationsfaktor (Kapitel 18)
Ac	Acetat
a	Steigung der Eichkurve
a_i	Koeffizient des i-ten Gliedes bei Funktionen und Potenzreihen
B	Konstante (Kapitel 18)
b	Ordinatenabschnitt der Eichkurve
ber	berechnet
C	Konstante (Kapitel 18)
c	Konzentration
D	Durchmesser
D_r	relativer Durchmesser
d	Schichtdicke
E	Einzelwert
EK	Eichkurve
EL	Element
exp.	experimentell
F, F_1, F_2	Faktor
F-Zähler	Durchflußzähler
f	Fehler
f_k	relativer prozentualer Fehler der Größe "k"
f_m	statistischer Meßfehler
$\overline{f}_{ges}$	mittlerer Gesamtfehler, $\overline{f}_{ges} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^{n} \overline{f}$
G	GAUSS-Ausgleich
Grad	Gradient, Intensitäts- oder Konzentrationsgradient
g	Gütekoeffizient

gem	gemessen
ges	gesamt
g_i	Übergangswahrscheinlichkeit des Elements i für die betrachtete Linie aus der betreffenden Serie
I	Intensität
I^p	Intensität der primär erzeugten Fluoreszenzstrahlung
I^s	Intensität der sekundär erzeugten Fluoreszenzstrahlung
$I_o(\lambda)$	Intensität des Röhrenspektrums
$I_s(\lambda)$	Intensität der Streustrahlung
$I_p(\lambda_i)$	Intensität der Fluoreszenzstrahlung des Elements i in der Probe P
$I_p^m(\lambda_i)$	Intensität der Fluoreszenzstrahlung des Elements i in der Probe P, die in einer Tiefe x_m in der Probe erzeugt wird, in der sich die gesamte Substanz befindet.
$I_{P,MP}^m(\lambda_i)$	Intensität der in einer mittleren Schichtdicke x_m in der Probe P erzeugten Fluoreszenzstrahlung des Elements i, nachdem ein Milliporefilter MP auf die Probe aufgelegt wurde.
$I_p^{VS}(\lambda_i)$	Intensität der Fluoreszenzstrahlung des Elements i in der Probe P, die durch Auswertung der Vorderseiten erhalten wird
i	Röhrenstrom
i	zur Kennzeichnung des betrachteten Elements verwendet
ips	Impulse pro Sekunde
j	zur Kennzeichnung von Elementen (Matrixelementen)
K./S.	KNECHT/STORK-Ausgleich
K, K_1, K_2	Konstante
k	Hilfsgröß
L	Linie
L./K.	LOOMIS/KEITH (siehe Literaturverzeichnis S. 199)
Lsg	Lösung
M	Mittelwert
ML	Mischlösung
MOZ	"mittlere Ordnungszahl"
MP	Milliporefilter

max	Maximum
N	Impulszahl
n	Anzahl von Elementen, Messungen, usw.
P	Probe
$Q_i(\lambda)$	wellenlängenabhängige Konstante zur Berechnung von Fluoreszenzintensitäten. Sie kann aus photoelektrischen Absportionskoeffizienten, Fluoreszenzquantenausbeute, Absorptionskantensprung und der Übergangswahrscheinlichkeit für die betrachtete Linie berechnet werden
q	Quotient aus Steigung und Ordinatenabschnitt bei Eichkurven, q = a/b 100
RS	Rückseite
r	Korrelationskoeffizient
r	relativ
r_i	Absorptionskantensprung an der für die Anregung der betreffenden Serie, zu der die betrachtete Linie gehört, verantwortlichen Absorptionskante
STD	Standard, hier innerer Standard
S-Zähler	Szintillationszähler
s	Standardabweichung (Näherungswert)
s_k	Standardabweichung (Näherungswert) für die Größe "k"
s_r	relative prozentuale Standardabweichung (Näherungswert)
t	"Abweichung von Null", eine aus den Korrelationskoeffizienten ableitbare Größe, mit der in Verbindung mit dem t(P,n)-Wert die Signifikanz einer zwischen den Größen x und y gefundenen Korrelation beurteilt werden kann.
t(P,n)	Statistischer Faktor zur Abgrenzung des Streubereiches für eine statistische Sicherheit von P bei n Freiheitsgraden
V	Intensitätsverhältnis, hier: Verhältnis der Intensitäten von Element und innerem Standard
Verf.	Verfahren
w_i	Fluoreszenzquantenausbeute für die betrachtete Strahlung des Elements i
X	Probengehalt (in g oder %)

X_B	Bezugswert
X_K	Probengehalt nach Korrektur der Matrixeffekte
$\overline{X}_T$	theoretisch berechneter Probengehalt
x	unabhängige Variable bei Funktionen
x	Weglänge, Strecke
x_m	mittlere Eindringtiefe der Substanz im Filter
y	unabhängige Variable bei Funktionen
Z	Ordnungszahl
α	Eintrittswinkel Winkel, unter dem die Röhrenstrahlung in die Probe eintritt
β	Austrittswinkel Winkel, unter dem die Fluoreszenzstrahlung beobachtet wird
γ	Winkel, der zur Beschreibung der Sekundäranregung verwendet wird (Kapitel 19.3)
Δ	Differenz
ε	Winkel, der bei der Berechnung der Sekundäranregung nach Formel 19 die obere Integrationsgrenze festlegt (Kapitel 19)
Θ	Glanzwinkel (BRAGG-Gleichung)
λ	Wellenlänge
λ_o	Wellenlänge der kurzwelligen Grenze des Elements i
λ_k	Wellenlänge der Absorptionskante
λ_{max}	Wellenlänge für das Maximum des Bremsspektrums
$\mu^*(\lambda_i)$	Massenschwächungskoeffizient
$\mu(\lambda_i)$	linearer Massenschwächungskoeffizient
$\mu_{MP}(\lambda_i)$	linearer Massenschwächungskoeffizient für das Milliporefilter
ρ	Dichte
δ	Standardabweichung
$\sigma^*(\lambda)$	Massenstreukoeffizient (Kapitel 18)
$\sigma(\lambda)$	linearer Massenstreukoeffizient (Kapitel 18)
$\sigma^k(\lambda)$	linearer Massenstreukoeffizient für kohärente Streuung
$\sigma^i(\lambda)$	linearer Massenstreukoeffizient für inkohärente Streuung
$\tau^*(\lambda)$	photoelektrischer Absorptionskoeffizient

$\tau(\lambda)$	linearer photoelektrischer Absorptionskoeffizient
$\tau_i(\lambda)$	linearer photoelektrischer Absorptionskoeffizient des Elements i bei der Wellenlänge
$\emptyset$	Winkel zwischen gestreuter und nicht gestreuter Strahlung

Literaturverzeichnis

(1) RUDOLPH, J.S., NADALIN, R.J., Anal. Chem. 36, 1815 (1964)

(2) LUKE, C.L. Anal. Chim. Acta 43, 245 (1968)

(3) LUKE, C.L. Anal. Chim. Acta 45, 363 (1969)

(4) STORK, G., JUNG, H., Z. Anal. Chem. 249, 161 (1970)

(5) STORK, G., JUNG, H., Z. Anal. Chem. 262, 161 (1972)

(6) GREEN, T.E., LAW, S.L., CAMPBELL, W.J., Anal. Chem. 42, 1749 (1970)

(7) TAYLOR, H., BEAMISCH, F.E. Talanta 15, 497 (1968)

(8) CARLTON, D.T., RUSS, J.C., X-Ray Spectrom. 5, 172 (1976)

(9) O'CONNOR, B.H. et al, X-Ray Spectrom. 4, 190 (1975)

(10) VAN ESPEN, P., NULLENS, H., ADAMS, F.C., Z.Anal. Chem. 285, 215 (1977)

(11) EBERSPAECHER, H., SCHREIBER, H., X-Rax Spektrom. 5, 49 (1976)

(12) VAN GRIEKEN, R.E., ADAMS, F.C., X-Ray Spectrom. 5, 61 (1976)

(13) McGINNESS, J.D., SCOTT, R.W., MORTENSEN, J.S., Anal. Chem. 41, 1859 (1969)

(14) KUBO, H., BERNTHAL, R., WILDEMAN, T.R., Anal. Chem. 50, 899 (1978)

(15) KLAUS, K.A., KRÜGER, C., Z.Anal. Chem. 262, 257 (1972)

(16) BEITZ, L., GIT 17, 445 (1973)

(17) CHUNG, F.H., LENTZ, A.J., SCOTT, R.W., X-Ray Spectrom. 3, 172 (1974)

(18) GJAVOTCHANOFF, S., Dissertation Marburg/Lahn 1965

(19) SCHMIDT, U.M., Dissertation Marburg/lahn 1972

(20) KINSCHER, J., Diplomarbeit Marburg/Lahn 1976

(21) SHIRAIWA, T., FUJINO, N., Jap. J. Appl. Physics 5, 886 (1966)

(22) BUCHANAN, E.B., FOO-CHONG TSAI, Anal. Chem. 46,1701 (1974)

(23) PUPP, C., X-Ray Spectrom. 6, 196 (1977)

(24) WYTZES, S.A. Philips' techn. Rdsch. 27, 300 (1966)

(25) KNECHT, J., STORK, G., Z.Anal. Chem. 270, 97 (1974)

(26) HUTCHISON, C.S., X-Ray Spectrom. 5, 194 (1976)

(27) BERTIN, E.P. Principles and Practice of X-Ray Spectrometric Analysis, Plenum Press, New York, 1975

(28) LONSDALE, K., International Tables for X-Ray Crystallography, Vol. 3, Kynoch Press, Birmingham 1962

(29) BLOCHIN, M.A., Physik der Röntgenstrahlen, VEB Verlag Technik Berlin, (1957)

(30) KRAMERS, H.A., Philos. Mag. 46, 275, 836 (1923)

(31) KULENKAMPFF, H., Anal. Physik 69, 348 (1922)

(32) WENTZEL, G., Z. Physik 27, 257 (1924)

(33) MÜLLER, R., Spectrochim. Acta 18, 123 (1962)

(34) CASTELLANO, E.E., RIVERO, B.E., X-Ray Spectrom. 5, 223 (1976)

(35) GILFRICH, J.V., BIRKS, L.S., Anal. Chem. 40, 1077 (1968)

(36) LOOMIS, T.C., KEITH, H.D., X-Ray Spectrom. 5, 104 (1976)

(37) BROWN, D.B., GILFRICH, J.V., PECKERAR, M.C., J. Appl. Phys. 46, 4537 (1975)

(38) EBEL, H., EBEL, M.F., X-Ray Spectrom. 1, 15 (1972)

(39) McMASTER, W.H., et al., Compilation of X-Ray Cross-sections, Clearinghouse, U.S. Department of Commerce, 1969

(40) LAGUITTON, D., PARRISH, W., Anal. Chem. 49, 1152 (1977)

(41) SAGEL, K., Tabellen zur Röntgenspektralanalyse, Berlin - Göttingen - Heidelberg, Springer-Verlag 1959

Meinem verehrten Lehrer,

Herrn Professor Dr. G. Stork,

danke ich für seine Untersützung, die vielen wertvollen Anregungen und für die mir gewährte Freizügigkeit bei der Ausgestaltung des Themas.

Mein Dank gilt des weiteren Herrn Professor Dr. D. Reinen für die mir zur Verfügung gestellten Substanzen und dem Fonds der Chemischen Industrie für seine finanzielle Unterstützung.

Lebenslauf

Am 13. Oktober 1948 bin ich als Sohn des Polizeibeamten Alfred Kinscher und seiner Ehefrau Ilse, geborene Bornschein, in Schafsee, Kreis Querfurt, geboren.
Meine Schulzeit begann im April 1955 mit dem Besuch der Rudolf-Huch-Volksschule in Bad Harzburg. Nach vierjähriger Schulzeit wechselte ich auf die dortige Realschule über. Am 17. März 1965 wurde ich mit dem Abschlußzeugnis entlassen. Bei der Firma H. C. Starck in Goslar/Harz trat ich im April 1965 eine dreieinhalbjährige Chemielaboranten-Lehre an, die ich mit dem Gehilfenbrief beendete. Meine Wehrpflicht leistete ich beim Bundesgrenzschutz in Goslar durch eine 18-monatige Dienstzeit ab. Sie begann am 1. Oktober 1968. Anschließend setzte ich meine berufliche Ausbildung, beginnend mit dem Sommersemester 1970, an der Fachhochschule Münster, Abteilung Burgsteinfurt, fort. Am 1. März 1973 schloß ich das Studium mit dem Chemie-Ingenieur (grad.) ab. Mit dem Sommersemester 1973 begann dann mein Aufbaustudium an der Philipps-Universität Marburg. Hier legte ich im Oktober 1975 auch meine Diplom-Hauptprüfung ab. Die Diplomarbeit (Thema: "Membranfilter-Technik zur quantitativen Bestimmung von Elementgemischen mit Hilfe der Röntgenfluoreszenzanalyse") fertigte ich bei Herrn Prof. Dr. Stork an. Sie konnte im September 1976 abgeschlossen werden. Die vorliegende Arbeit entstand ebenfalls unter der Anleitung von Herrn Prof. Dr. Stork im Zeitraum von Oktober 1976 bis Dezember 1978.
Seit Dezember 1978 bin ich verheiratet.